

Abstract of CN 1365381

The present invention relates to an organic electroluminescent element including an anode layer, a cathode layer, and an organic luminescent layer interposed therebetween, where the organic luminescent layer includes a carbazole derivative having a glass transition temperature equal to or higher than 110 °C and a phosphorescent dopant. The organic electroluminescent element with this structure is able to utilize the triplet excited state of the carbazole derivative even at a room temperature and has a practical lifetime and high heat resistance as well.

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09K 11/06

H05B 33/14

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01800689.2

[43] 公开日 2002 年 8 月 21 日

[11] 公开号 CN 1365381A

[22] 申请日 2001.3.27 [21] 申请号 01800689.2

[30] 优先权

[32] 2000.3.27 [33] JP [31] 087622/00

[86] 国际申请 PCT/JP01/02454 2001.3.27

[87] 国际公布 WO01/72927 日 2001.10.4

[85] 进入国家阶段日期 2001.11.27

[71] 申请人 出光兴产株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 细川地潮

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

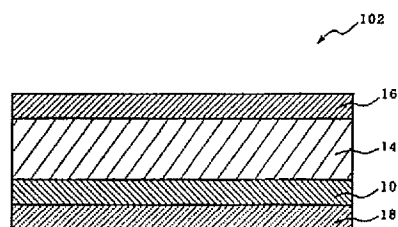
代理人 王 杰

权利要求书 4 页 说明书 40 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 有机电致发光元件

[57] 摘要

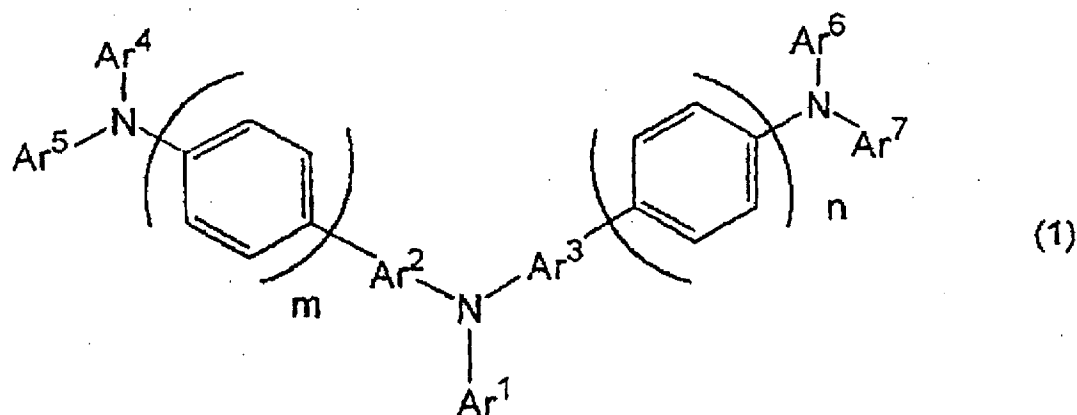
本发明涉及一种包含阳极层、阴极层以及其间夹持的有机发光层的有机电致发光元件,所述有机发光层包含玻璃化转变温度在 110℃ 以上的咔唑衍生物和磷光性掺杂剂。该构成所提供的有机电致发光元件即使在室温条件下也能利用咔唑衍生物的重线激子状态,而且具有实用的寿命时间,同时耐热性能优异。



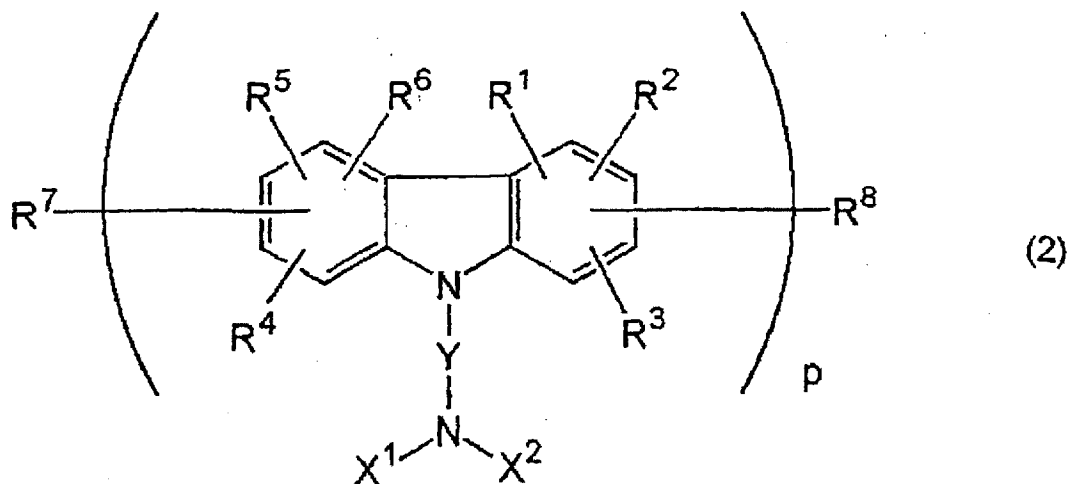
ISSN 1008-4274

权利要求书

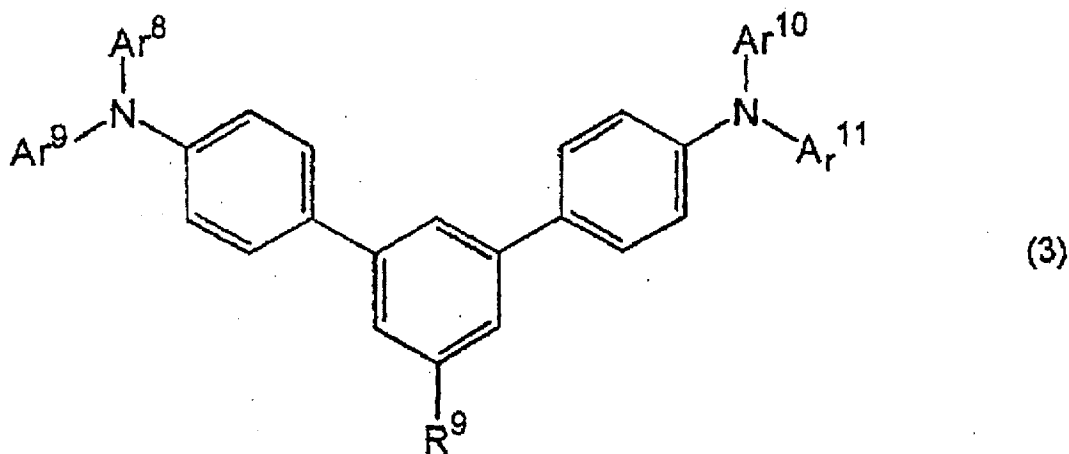
1. 一种有机电致发光元件，其包含阳极层、阴极层以及其间夹持的有机发光层，所述有机发光层包含玻璃化转变温度在 110℃ 以上的卟啉衍生物和磷光性掺杂剂。
2. 根据权利要求 1 的有机电致发光元件，其特点在于上述卟啉衍生物是下述一般式 (1) ~ (4) 所示的化合物中的至少一种。



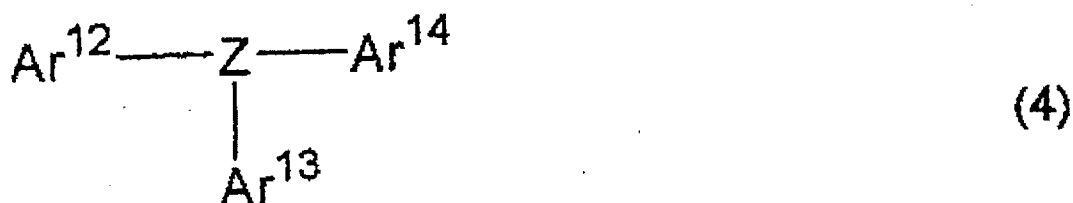
[一般式 (1) 中， Ar^1 为取代或未取代的核碳数为 6 ~ 50 的芳基， $\text{Ar}^2 \sim \text{Ar}^7$ 相互独立，为取代或未取代的核碳数为 6 ~ 50 的芳基或亚芳基， Ar^2 和 Ar^3 、 Ar^4 和 Ar^5 、或 Ar^6 和 Ar^7 各自可以通过单键或连接基 O、S 或取代或未取代的亚烷基相联结，重复单元数 m 和 n 分别为 0 ~ 3 的整数。]



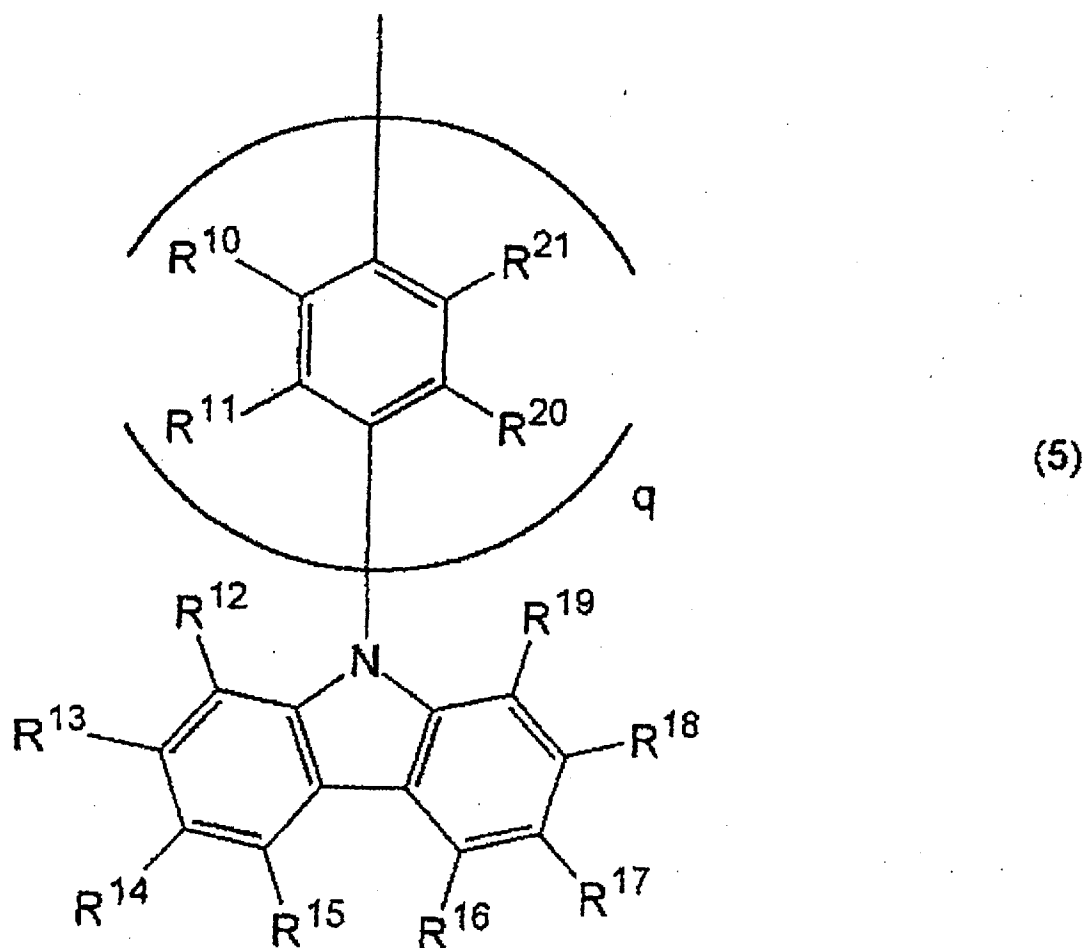
[一般式(2)中, $R^1 \sim R^6$ 相互独立, 为氢原子、烷基、芳烷基、芳基、环烷基、氟代烷基、氨基、卤素、硝基、氰基、羟基或烷氧基, $R^7 \sim R^8$ 相互独立, 为氢原子、烷基、芳烷基、芳基或环烷基, X^1 和 X^2 相互独立, 为氢原子、烷基、芳烷基、芳基或环烷基, Y 为单键、烷基链、亚烷基链、环烷基链、芳基链或芳烷基链, 重复单元数 p 为 1~3 的整数。]



[一般式(3)中, $Ar^8 \sim Ar^{11}$ 相互独立, 为核碳数 6~50 的芳基, 其可以被烷基、烷氧基或芳基取代, $Ar^8 \sim Ar^9$ 以及 $Ar^{10} \sim Ar^{11}$ 各自可以通过单键或连接基 O、S 或取代或未取代的亚烷基连结, R^9 为烷基、烷氧基、或者为取代或未取代的核碳数为 6~18 的芳基。]



[一般式(4)中, Z 为三价的氮原子或芳香族基团, $Ar^{12} \sim Ar^{14}$ 相互独立, 为以下一般式(5)所示基团, 或者为核碳数为 6~50 的芳基, $Ar^{12} \sim Ar^{14}$ 中至少有 2 个为以下一般式(5)所示的基团。]



[一般式(5)中, $R^{10} \sim R^{21}$ 相互独立, 为核碳数 6~50 的芳基, 其可被碳数 1~6 的烷基、烷氧基或苯基取代, 有时相邻基团之间形成环状结构, 重复单元数 q 为 0~3 的整数。)]

3. 根据权利要求 1 或 2 的有机电致发光元件, 其特点在于上述卟啉衍生物具有至少两个卟啉骨架。

4. 根据权利要求 1~3 中任一项的有机电致发光元件, 其特点在于当上述卟啉衍生物的重线能量用 $E1$ 表示, 磷光性掺杂剂的重线能量值用 $E2$ 表示时, 满足 $E1 > E2$ 的关系。
5. 根据权利要求 1~4 中任一项的有机电致发光元件, 其特点在于上述卟啉衍生物的重线能量 ($E1$) 值在 $21,000\text{cm}^{-1}$ 以上。
6. 根据权利要求 1~5 中任一项的有机电致发光元件, 其特点在于上述卟啉衍生物不仅具有重线能量在 $21,000\text{cm}^{-1}$ 以上的环结构, 而且该环结构为芳香族环和杂环或其中任一种环结构。
7. 根据权利要求 1~6 中任一项的有机电致发光元件, 其特点在于上述磷光性掺杂剂为含有从 Ir、Ru、Pd、Pt、Os 和 Re 中选取的至少一种金属的金属络合物。
8. 根据权利要求 7 的有机电致发光元件, 其特点在于上述金属络合物的配位体中至少有一个具有从苯基吡啶骨架、联二吡啶骨架和菲绕啉骨架中选取的至少一个骨架。
9. 根据权利要求 1~8 中任一项的有机电致发光元件, 其特点在于上述磷光性掺杂剂的配合量, 以上述卟啉衍生物的配合量为 100 重量份计, 在 0.1~30 重量份的范围内。
10. 根据权利要求 1~9 中任一项的有机电致发光元件, 其特点在于, 在上述阳极层和阴极层之间设有空穴阻挡层和电子注入层或其中任一种层, 同时, 所述空穴阻挡层和电子注入层中含碱金属。

说明书

有机电致发光元件

技术领域

本发明涉及有机电致发光元件（以下有的地方简称为有机 EL 元件）。具体说，本发明涉及利用有机发光材料（基质材料）的三重线激子的有机 EL 元件。

背景技术

目前为止，由于以下所述的原因，在电极间夹带有有机发光层的有机 EL 元件一直被人们锐意地进行研究开发。

- （1）由于全部为固体元件，因此易于制造和使用。
- （2）能够自己发光，因此不需发光部件。
- （3）由于在视觉上易于辨认，因此适用于显示部件。
- （4）易于全色化。

作为该有机 EL 元件的发光机理，一般而言，是利用了有机发光媒体中处于一重线激发状态（有些地方称之为 S1 状态）的荧光分子，其放射迁移至基态时产生能量变化，称之为荧光发光现象。

此外，设想在有机发光媒体中还存在处于三重线激发状态（有的地方称之为 T1 状态）的荧光分子，由于无法向基态进行放射迁移，因此这些荧光分子通过非放射性迁移，从三重线激发状态慢慢地向其他状态迁移。其结果是，在没有荧光发光的情况下，释放出了热能。

因此，一重线和三重线就意味着由于荧光分子的全自旋角动量与全轨道角动量组合数的不同而确定的能量的多重性。即一重线激发状态定义为，从无不成对电子的基态，在电子的自旋状态不变的情况下，让一个电子迁移至更高能级时的能量状态。三重线激发状态定义为，在电子的自旋状态反向的状态下，让一个电子迁移至更高能级时的能量状态。

当然，从上述定义的重线激发状态产生的光，即使在很低的温度，

例如液氮的液化温度（零下 196℃），也能观察到，但不在实用的温度条件下，发光量很少。

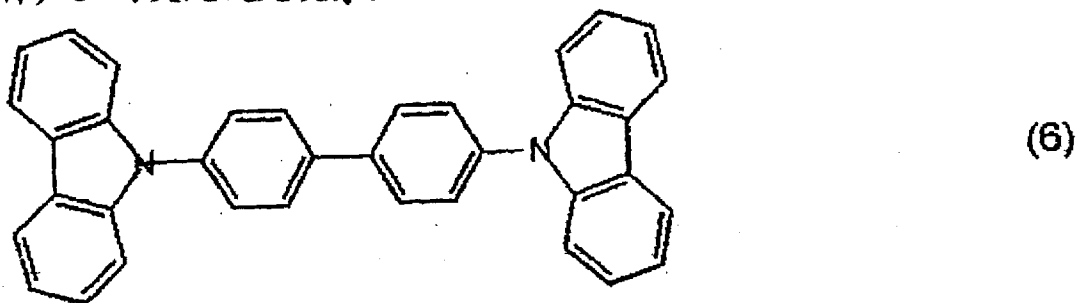
以往有机 EL 元件发光的全效率与注入的电荷载体（电子和空穴）的再结合效率（ ϕ_{rec} ）以及生成的激子产生的放射迁移概率（ ϕ_{rad} ）有关，因此有机 EL 元件发光的全效率（ ϕ_{el} ）用下式表示。

$$\Phi_{\text{el}} = \phi_{\text{rec}} \times 0.25\phi_{\text{rad}}$$

其中，式中 ϕ_{rad} 的系数 0.25 是将一重线激子的生成概率认为是 1/4 产生的。因此，再结合以及激子的放射衰减，其产生的概率系数假设为 1，则有机 EL 元件的发光效率的理论上限值为 25%。

这样，以往的有机 EL 元件实质上没能利用三重线激子，基于仅一重线激子产生放射迁移的事实，发现的问题是发光效率的上限值低。

因此，文献 1[Jpn. J. Appl. Phys., 38 (1999) L1502] 报告了即使在室温条件下，利用有机发光材料（基质材料）的三重线激子（三重线激发状态），通过将能量从生成的三重线激子转移至磷光性掺杂剂，产生荧光发光现象。更具体说，其报告了含有由下式（6）所示的 4, 4'-N, N'-二吡啶联苯和作为磷光性掺杂剂的 Ir 络合物构成的有机发光层的有机 EL 元件产生的荧光发光现象。



但是，文献 1 所记载的有机 EL 元件的半衰期寿命不足 150 小时，作为有机 EL 元件不具备实用性。

因此，本申请的发明人进行了锐意的研究，其结果发现，文献 1 记载的 4, 4'-N, N'-二吡啶联苯与 Ir 络合物的组合，4, 4'-N, N'-二吡啶联苯的玻璃化转变温度低，不足 110℃，与 Ir 络合物组合的情况下，有机发光层容易结晶，缩短了有机 EL 元件的寿命。

另一方面，例如，对于车上装载用的有机 EL 元件，考虑到夏季车内

环境等，对耐热性的要求变得越来越高。

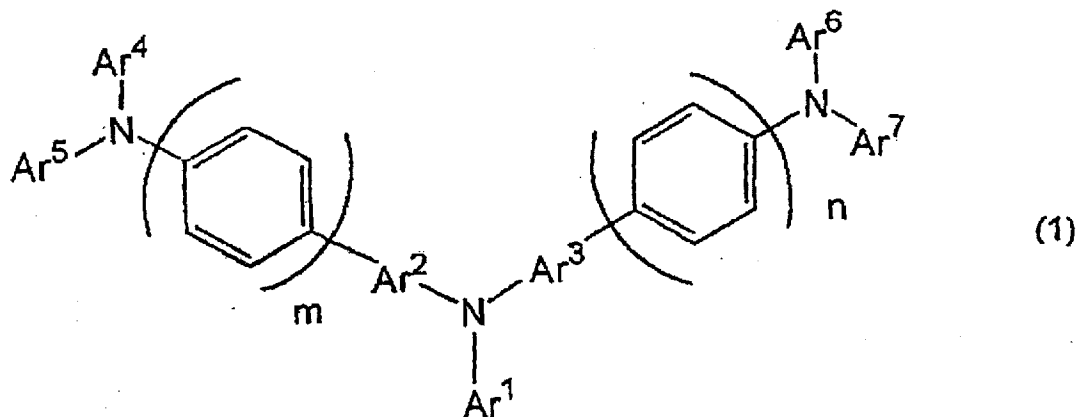
因此，本发明的目的在于，鉴于上述问题提供一种有机 EL 元件，该元件即使在室温条件下，也能利用有机发光材料（基质材料）的三重线激子状态，产生荧光发光（含有磷光发光），而且具有实用的寿命时间，同时具有优异的耐热性能。

发明的公开

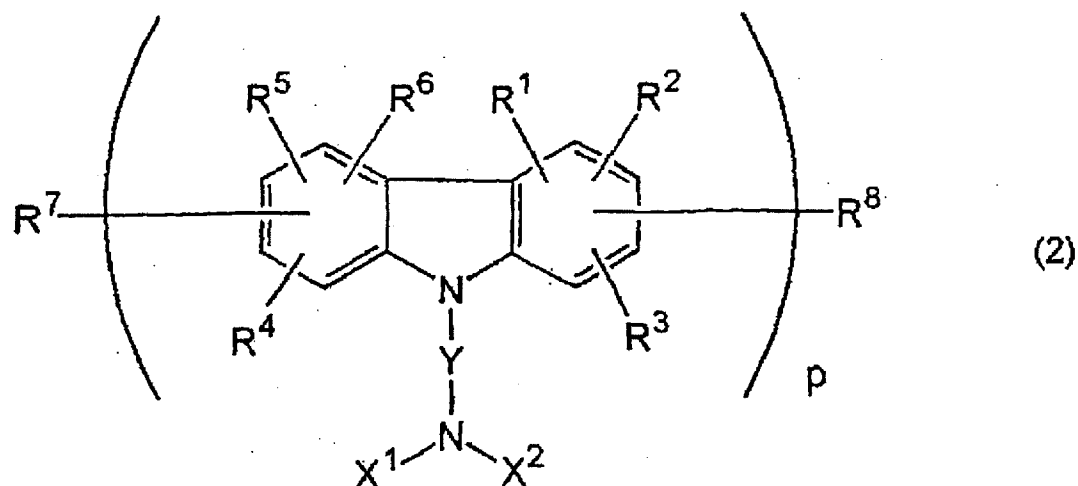
[1]本发明提供了一种有机 EL 元件，其含有阳极层、阴极层和夹带于其间的有机发光层，所述有机发光层中含有玻璃化转变温度为 110℃ 以上的卞唑衍生物和磷光性掺杂剂。从而能够解决上述问题。

也就是说，该有机 EL 元件，即使在室温条件下，也能利用有机发光材料的三重线激子状态，同时其具有实用的寿命时间，例如，其半衰期为 300 小时以上，而且耐热性能优异，能够充分满足作为车上装载用的有机 EL 元件的使用要求。

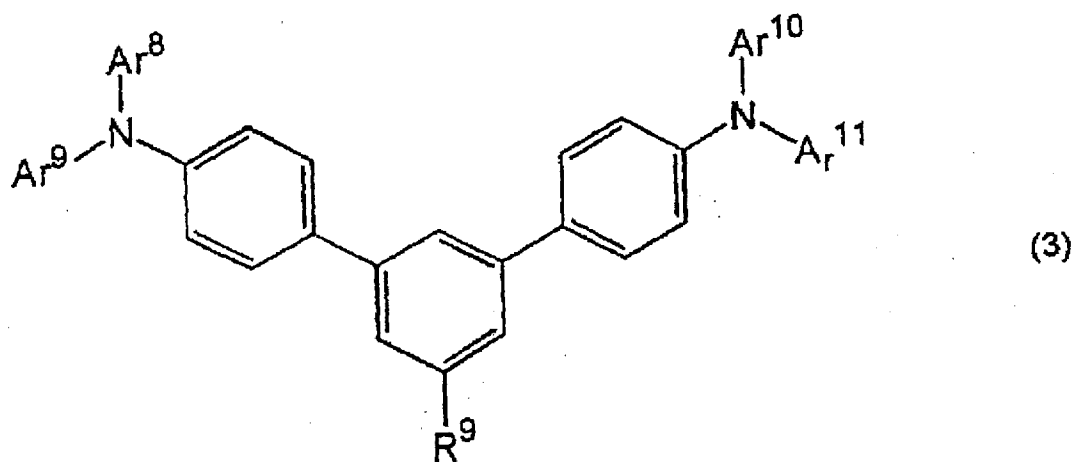
[2]此外，对于构成本发明有机 EL 元件的卞唑衍生物，优选为下述一般式 (1) ~ (4) 所示的化合物中的至少一种。



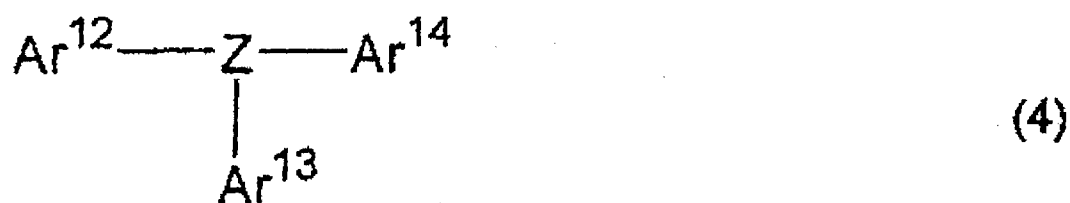
[一般式 (1) 中， Ar^1 为取代或未取代的核碳数为 6 ~ 50 的芳基， Ar^2 ~ Ar^7 为相互独立的取代或未取代的核碳数为 6 ~ 50 的芳基或亚芳基， Ar^2 和 Ar^3 、 Ar^4 和 Ar^5 、或 Ar^6 和 Ar^7 可以各自通过单键或连接基 O、S 或取代或未取代的亚烷基连接，重复单元数 m 和 n 分别为 0 ~ 3 的整数。]



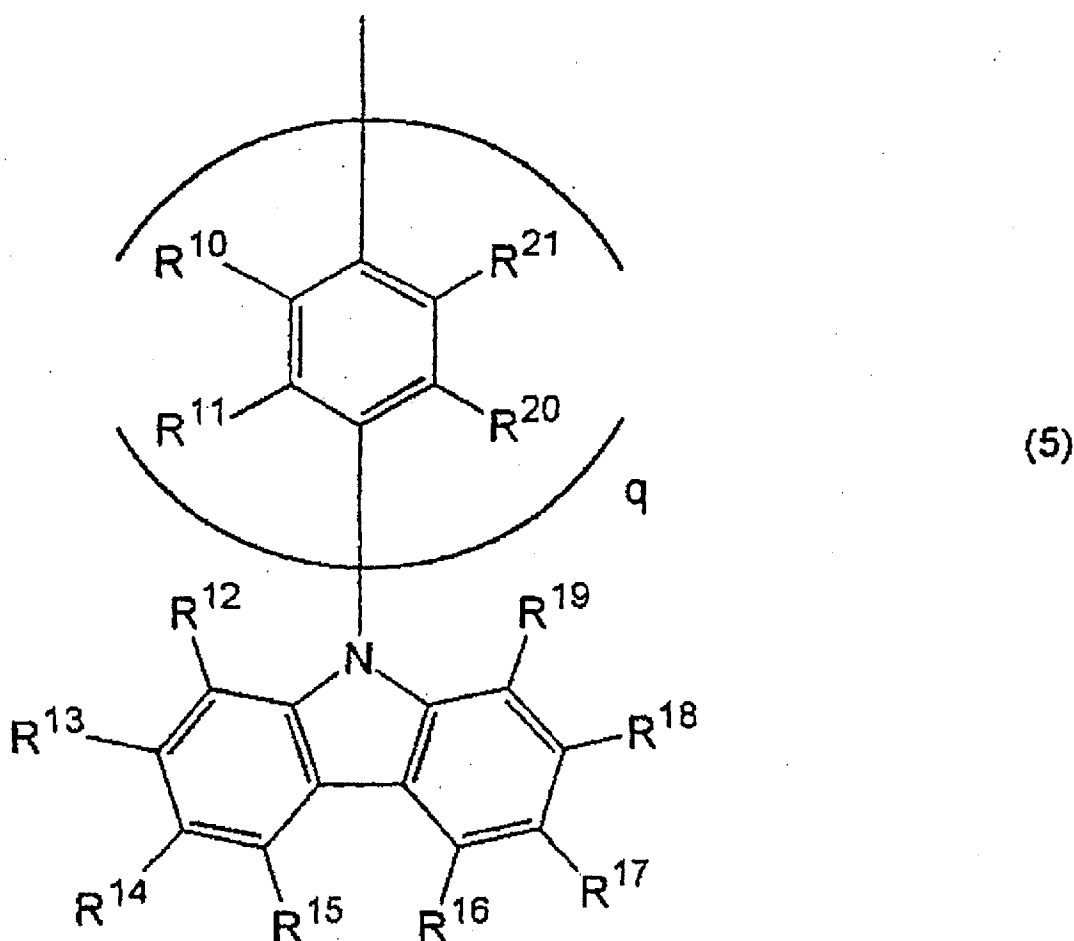
[一般式(2)中, $R^1 \sim R^6$ 相互独立, 为氢原子、烷基、芳烷基、芳基、环烷基、氟代烷基、氨基、卤素、硝基、氰基、羟基或烷氧基, $R^7 \sim R^8$ 相互独立, 为氢原子、烷基、芳烷基、芳基或环烷基, X^1 和 X^2 相互独立, 为氢原子、烷基、芳烷基、芳基或环烷基, Y 为单键、烷基链、亚烷基链、环烷基链、芳基链或芳烷基链, 重复单元数 p 为 1~3 的整数。]



[一般式(3)中, $Ar^8 \sim Ar^{11}$ 相互独立, 为核碳数 6~50 的芳基, 其可以被烷基、烷氧基或芳基取代, Ar^8 和 Ar^9 以及 Ar^{10} 和 Ar^{11} 可以各自通过单键或连接基 O、S 或取代或未取代的亚烷基连接, R^9 为烷基、烷氧基或取代或未取代的核碳数为 6~18 的芳基。]



[一般式(4)中, Z 为三价的氮原子或芳香族基团, $\text{Ar}^{12} \sim \text{Ar}^{14}$ 相互独立, 为下述一般式(5)所示基团, 或者为核碳数为 6~50 的芳基, $\text{Ar}^{12} \sim \text{Ar}^{14}$ 中至少有 2 个为以下一般式(5)所示的基团。



(一般式(5)中, $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{21}$ 相互独立, 为核碳数 6~50 的芳基, 其可以被碳数 1~6 的烷基、烷氧基或苯基取代, 有时相邻基团彼此成为环状结构, 重复单元数 q 为 0~3 的整数。)

这样, 以该喹唑衍生物为基质材料, 用于有机发光层的有机 EL 元件, 不仅能更有效地利用三重线激子状态, 而且具有实用的寿命时间。

[3] 此外, 构成本发明有机 EL 元件时, 优选具有至少 2 个喹唑骨架的喹唑衍生物。

这样的吡唑衍生物，其三重线能量值大，即使在室温条件（20℃）下，也不仅能更有效地利用三重线激子状态，而且具有实用的寿命时间。

[4] 构成本发明有机 EL 元件的吡唑衍生物的三重线能量称作 E1、磷光性掺杂剂的三重线能量值称为 E2 时，优选其关系满足 $E1 > E2$ 。

在该构成情况下，能够确实使吡唑衍生物的三重线能量向磷光性掺杂剂移动，即使在室温条件（20℃）下，也能利用三重线能量产生荧光发光。

[5] 另外，构成本发明有机 EL 元件的吡唑衍生物的三重线能量（E1）的值优选为 $21,000\text{cm}^{-1}$ 以上。

也就是说，三重线能量值 21000cm^{-1} 与光的波长 488nm 相对应，而一般各种磷光性掺杂剂的三重线能量都在 488nm 的光能量以下。因此，通过使用该三重线能量值大的吡唑衍生物，能够使用各种磷光性掺杂剂。

对于该三重线能量值大的吡唑衍生物，通过适当选择磷光性掺杂剂的种类，能够很容易地获得绿色、黄色、橙色、朱色、红色等的发光。

[6] 另外，构成本发明有机 EL 元件的吡唑衍生物，不仅具有三重线能量值在 $21,000\text{cm}^{-1}$ 以上的环结构，而且该环结构优选芳香族环和杂环、或其中任一种环结构。

之所以选择该吡唑衍生物，原因在于能更有效地使该吡唑衍生物的三重线能量向磷光性掺杂剂迁移。也就是说，原因在于，如果具有三重线能量小于 $21,000\text{cm}^{-1}$ 的环结构，对于该环结构，有时三重线能量迁移了，于是向磷光性掺杂剂迁移的三重线能量减少。

[7] 另外，构成本发明有机 EL 元件的磷光性掺杂剂优选是含有从 Ir（铱）、Ru（钌）、Pd（钯）、Pt（铂）、Os（锇）和 Re（铼）中选出的至少一种金属的金属络合物。

由于具有该构成，能够有效地使能量从作为基质材料的卟啉衍生物的三重线激子向作为磷光性掺杂剂的这些金属络合物迁移。

[8] 另外，构成本发明有机 EL 元件的金属络合物的配位体的至少一个优选具有从由苯基吡啶骨架、联二吡啶骨架和菲绕啉骨架构成的一组中选取的至少一个骨架。

由于分子内具有大体积的这些吸电子骨架，因此能够有效地使能量从卟啉衍生物的三重线激子进行迁移。

[9] 另外，构成本发明有机 EL 元件的磷光性掺杂剂的配合量，以卟啉衍生物的配合量为 100 重量份计，优选在 0.1 ~ 30 重量份的范围内。

该构成能使磷光性掺杂剂混合均一，对于磷光性掺杂剂而言，能使能量有效地从卟啉衍生物的三重线激子进行迁移。

[10] 另外，在本发明有机 EL 元件中，优选在阳极层和阴极层之间设有空穴阻挡层和电子注入层，或其任一种，同时，该空穴阻挡层和电子注入层中含有碱金属。

该构成不仅能实现有机 EL 元件的低电压化，而且能使其寿命更长。

附图的简单说明

图 1 是有机 EL 元件的基本构造。

本发明实施的最好形态

针对本发明有机 EL 元件的实施形态，参照图 1 进行说明。图 1 为有机 EL 元件 102 的剖面图，其表示了在基板 18 上依次层压阳极层 10、有机发光层 14 和阴极层 16 的结构。

以下，以该实施形态中构成特征部分有机发光层 14 的卟啉衍生物（基质材料）和磷光性掺杂剂为中心进行说明。因此，对于其他构成部分，

例如阳极层 10、阴极层 16 的构成和制法，进行简要说明，对于没有提及的部分，可以采用有机 EL 元件领域中一般众所周知的构成和制法。

1. 卟啉衍生物

(1) 种类 1

本发明实施形态中，作为基质材料，以在有机发光层中使用玻璃化转变温度在 110℃ 以上的卟啉衍生物为特征。

其原因在于，该基质材料如果为卟啉衍生物，通过与后述的磷光性掺杂剂组合，即使在室温条件（20℃）下，也能有效地利用卟啉衍生物的三重线激子状态。也就是说，通过有效地将能量从卟啉衍生物生成的三重线状态向磷光性掺杂剂迁移，能够产生荧光发光现象。

该卟啉衍生物优选至少具有 2 个卟啉骨架。其原因在于后述的玻璃化转变温度和三重线能量容易进行调整，而且也容易与磷光性掺杂剂进行混合。

此外，使用玻璃化转变温度在 110℃ 以上的卟啉衍生物，其原因在于，如果反之玻璃化转变温度不足 110℃，在与磷光性掺杂剂组合时，容易产生明显的结晶化，而且寿命也缩短。此外，如果玻璃化转变温度不足 110℃，则在高温环境条件下通电时，在短内容易发生短路，有机 EL 元件的使用环境受到过度的限制。

因此，更优选地，卟啉衍生物的玻璃化转变温度在 115~170℃ 范围内，进一步优选在 120~150℃ 范围内。

卟啉衍生物的玻璃化转变温度更优选在 170℃ 以下的原因在于，如果卟啉衍生物的玻璃化转变温度超过 170℃，则有的时候其种类受到过度的限制，另外有的时候其成膜性降低，难于使用。

卟啉衍生物的玻璃化转变温度（Tg）采用差示扫描量热计（DSC），在氮气循环状态下，例如作为 10℃/分的升温条件下进行加热时所得比热的变化点而求得。

(2) 种类 2

此外，在本发明的实施形态中，有机发光层的卟啉衍生物的重线能量记为 $E1$ ，磷光性掺杂剂的重线能量值记为 $E2$ 时，优选地，其关系满足 $E1 > E2$ 。

在该三重线能量关系下，通过卟啉衍生物和磷光性掺杂剂的组合，即使在室温条件下，也能够确实利用卟啉衍生物的重线激子状态。也就是说，能够通过从卟啉衍生物生成的三重线状态向磷光性掺杂剂确实地进行能量的迁移，从而产生荧光发光现象。

此外，卟啉衍生物的重线能量 ($E1$) 值优选在 $21,000\text{cm}^{-1}$ 以上。

即，三重线能量的 $21,000\text{cm}^{-1}$ 与 488nm 的光波长相对应，一般各种磷光性掺杂剂均为在 488nm 的光能量以下的三重线能量。因此，能够将各种磷光性掺杂剂与卟啉衍生物组合使用。

于是通过适当选择磷光性掺杂剂的种类，得到的发光可以为绿色、黄色、橙色、朱色和红色等。

通过将卟啉衍生物的重线能量 ($E1$) 值提高到 $22,500\text{cm}^{-1}$ 以上，也能容易地得到青色的发光。

此外，卟啉衍生物不仅具有三重线能量值为 $21,000\text{cm}^{-1}$ 以上的环结构，而且该环结构优选芳香族环和杂环或其任一种环结构。

具有这种环结构的卟啉衍生物，通过与磷光性掺杂剂组合，即使在室温条件下，也能更有效地利用卟啉衍生物的重线激子状态。卟啉衍生物，例如通过具有由芳香族环结构构成的将 9-芳基卟啉连结于二价或三价基团上的环结构，能够使其三重线能量提高到 $22,500\text{cm}^{-1}$ 以上。含有该环结构，从能级上看，来自卟啉基的 $21,000\text{cm}^{-1}$ 的三重线能量在分子内的迁移减少，向磷光性掺杂剂迁移的三重线能量相对增加。

(3) 种类 3

优选地，作为上述卟啉衍生物，将一般式 (1) ~ (4) 所示的卟啉衍生物单独使用一种或两种以上组合使用。

在一般式 (1) ~ (4) 所示的优选的卟啉衍生物中，作为优选的核原子数为 5~50 的芳基，具体实例有苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、蒾基、联苯基、

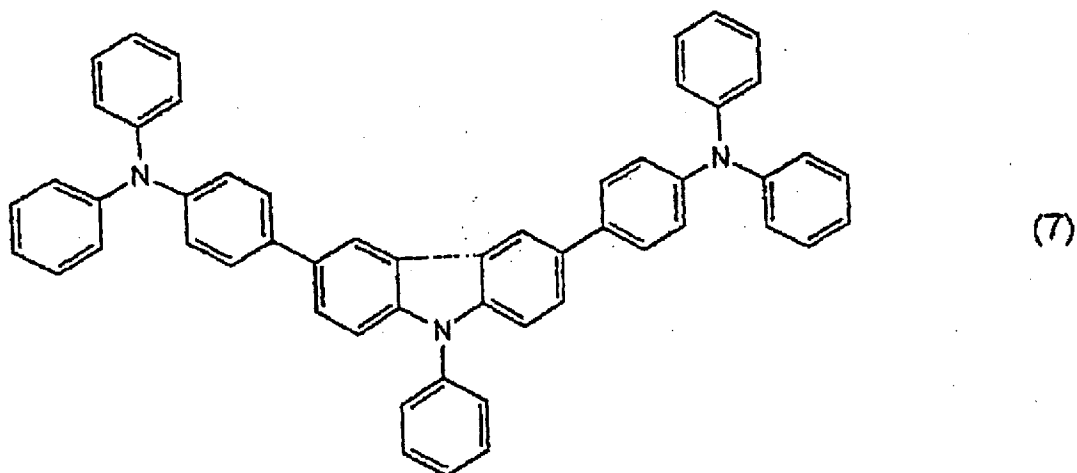
联三苯基、吡咯基、呋喃基、苯硫基、苯并噻吩基、噁二唑基、二苯蒽基、吲哚基、呋唑基、吡啶基、苯并喹啉基(benzoquinolyl)等。

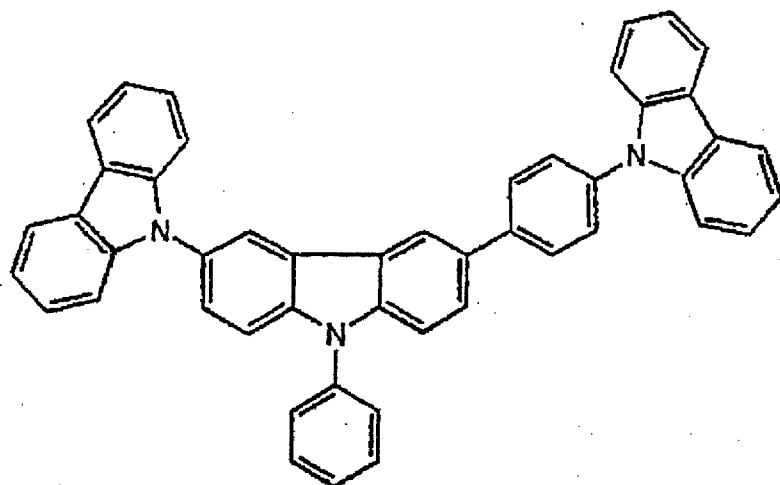
另外，作为优选的核原子数为 5~50 的亚芳基，具体实例有亚苯基、亚萘基、亚蒽基、亚菲基、亚芘基、亚蒽基、联亚苯基、联三亚苯基、亚吡咯基、亚呋喃基、亚苯硫基、亚苯并噻吩基、亚噁二唑基、亚二苯蒽基、亚吲哚基、亚呋唑基、亚吡啶基、亚苯并喹啉基等。

另外，碳数为 6~50 的芳香族基团，可被取代基取代，作为优选的取代基，有碳数为 1~6 的烷基（甲基、乙基、异丙基、正丙基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环戊基、环己基等）、碳数为 1~6 的烷氧基（甲氧基、乙氧基、异丙氧基、正丙氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、环戊氧基、环己氧基等）、核原子数为 5~50 的芳基、被核原子数为 5~50 的芳基取代的氨基、含有核原子数为 5~50 的芳基的酯基、含有碳数为 1~6 的烷基的酯基、氰基、硝基、卤素原子等。此外，上述取代基可以进一步被呋唑基取代。

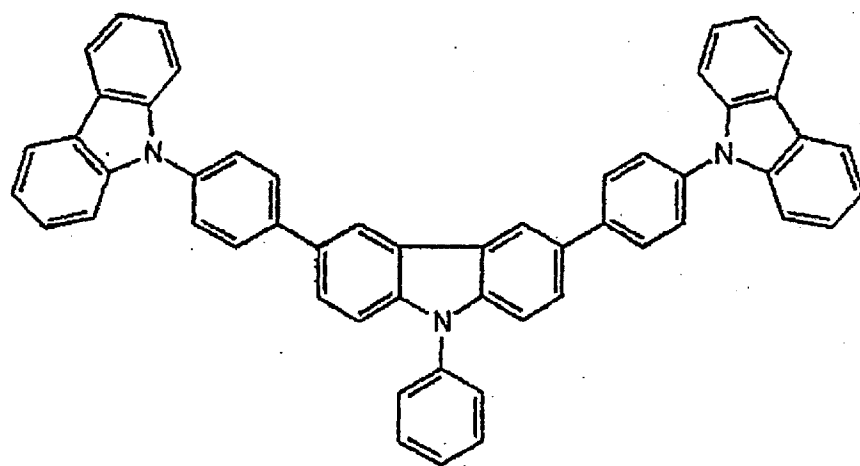
本发明中的呋唑，如下述一般式 (1) 和 (3) 所示的那样，解释为与氮原子相连的至少 2 个芳基彼此通过单键或连接基结合形成的部分。在该情况下，作为优选的连接基，具体实例为 O、S 或取代或未取代的亚烷基和亚甲硅烷基等。

作为一般式 (1) 所示的优选的呋唑衍生物的具体实例为下述式 (7) ~ (24) 所示的一组化合物。

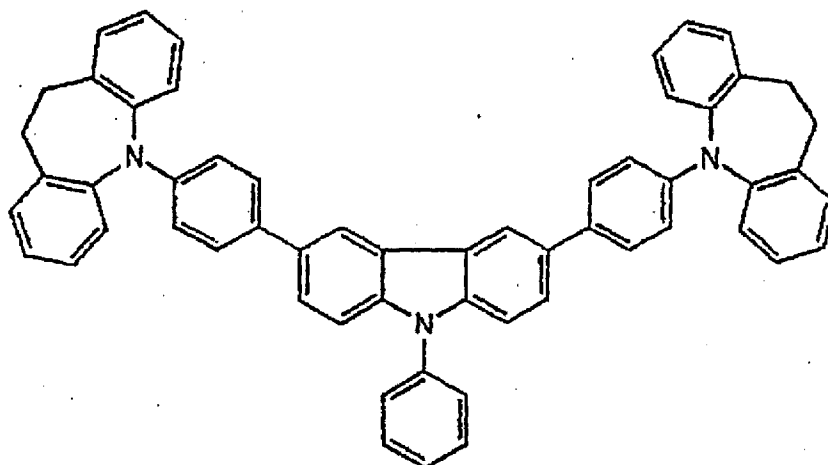




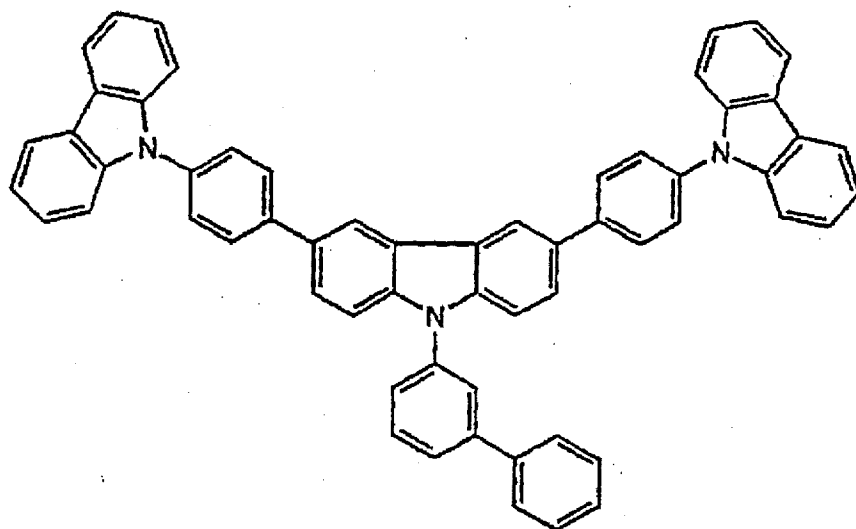
(8)



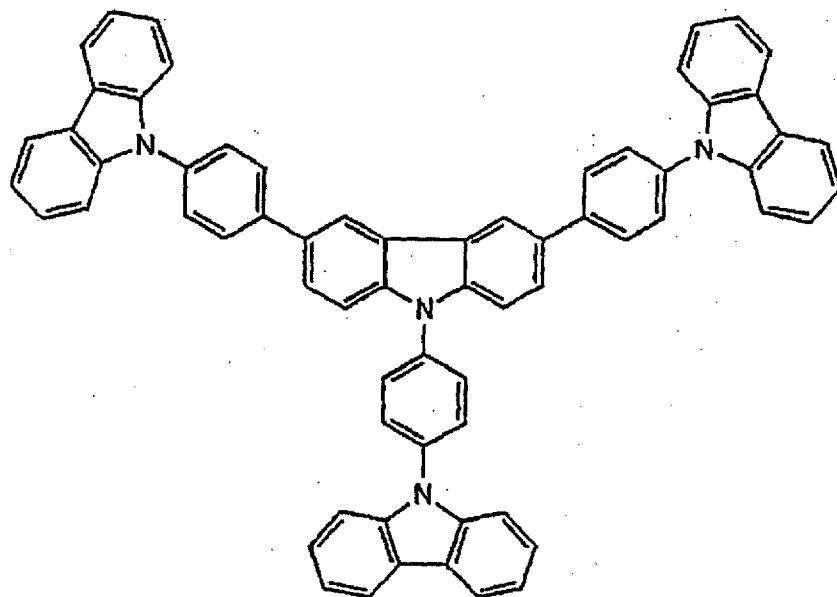
(9)



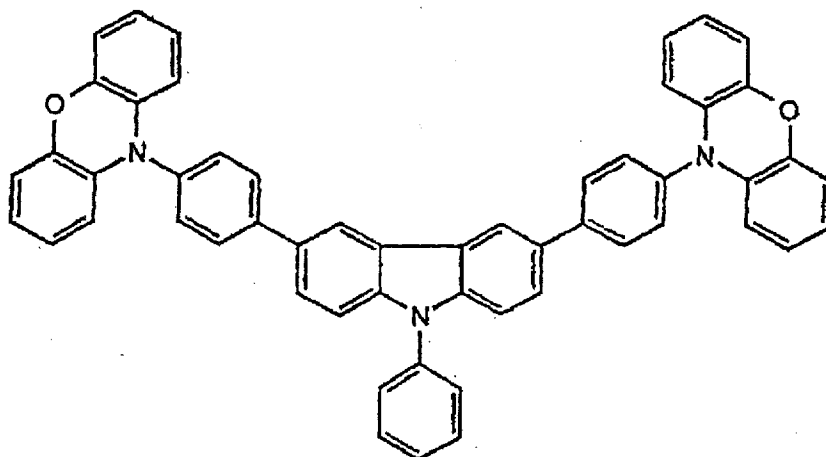
(10)



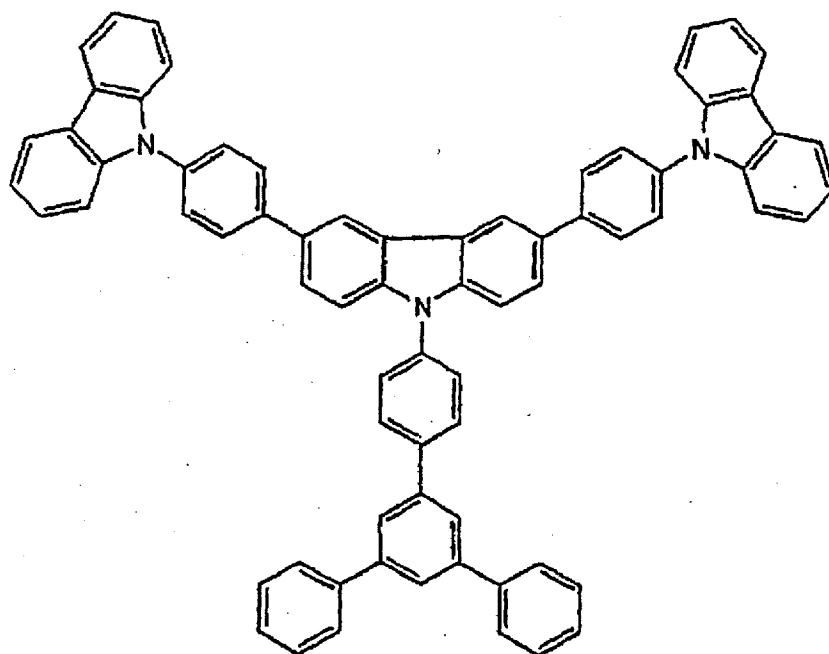
(11)



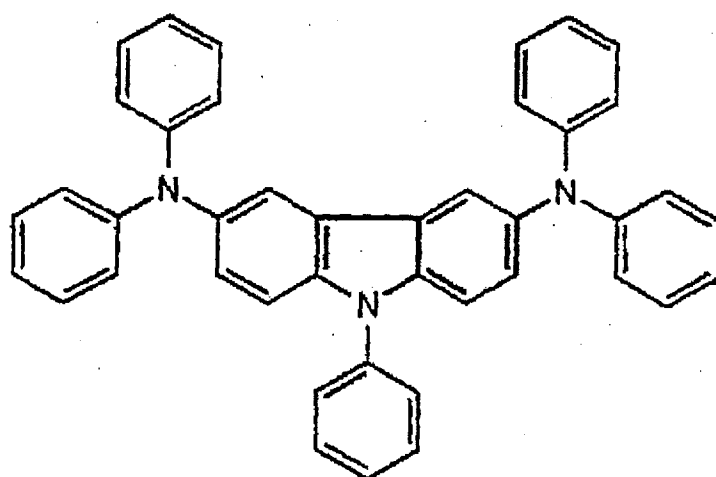
(12)



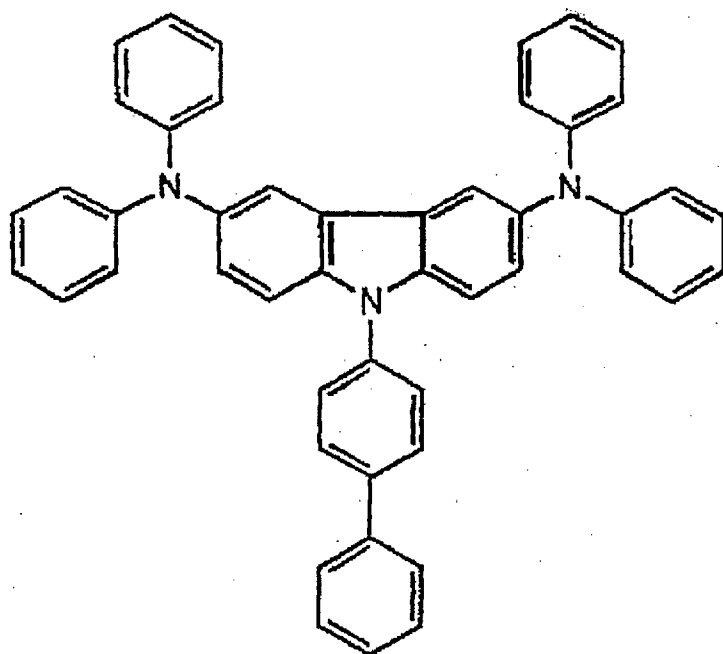
(13)



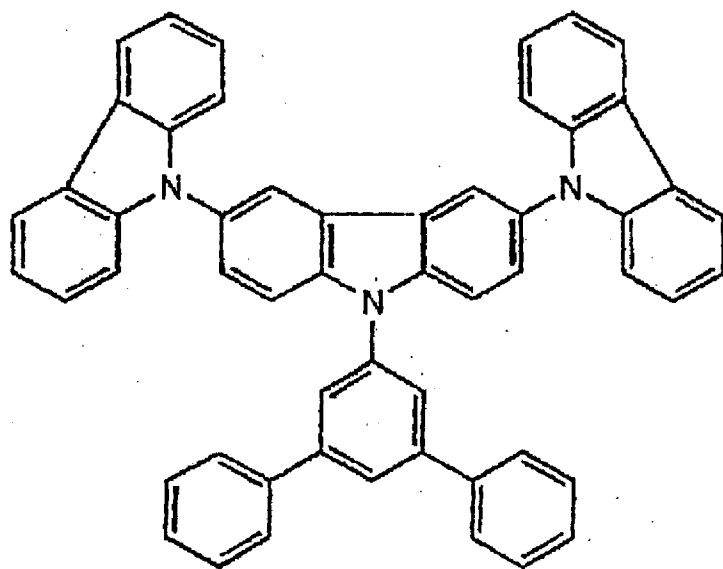
(14)



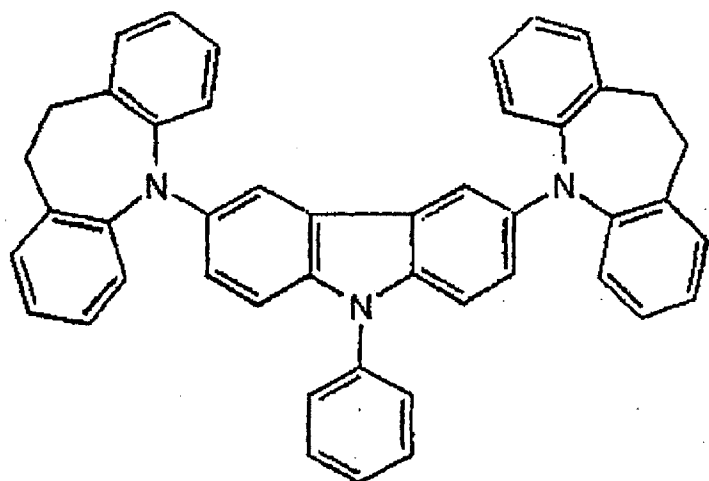
(15)



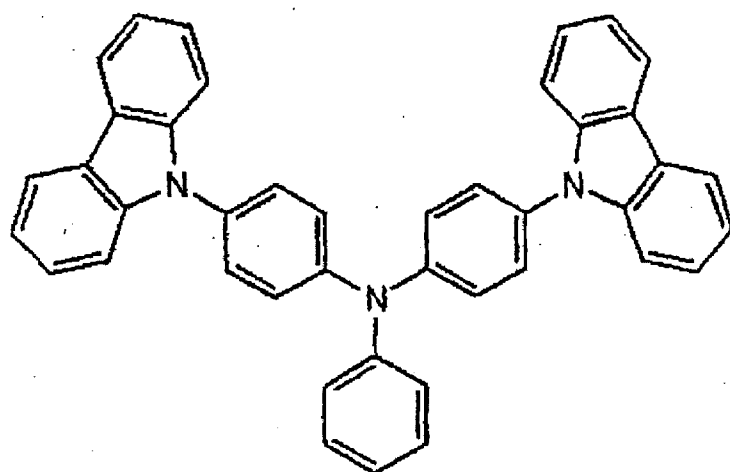
(16)



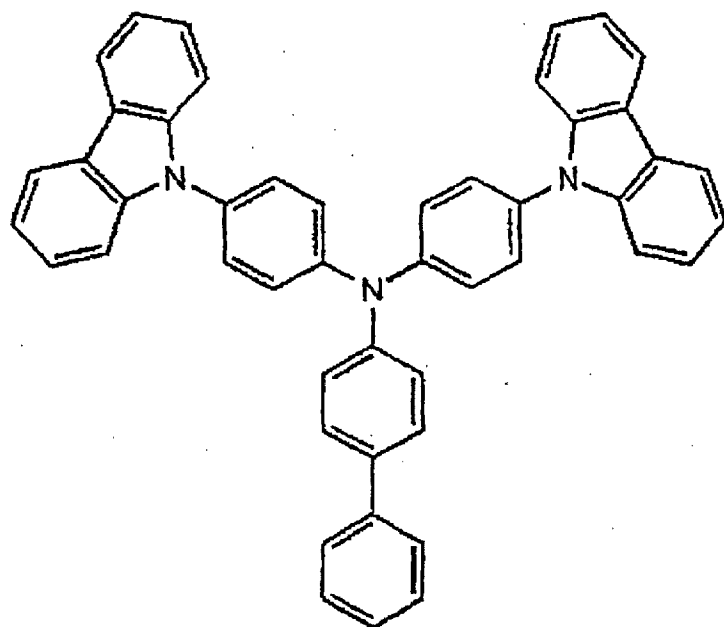
(17)



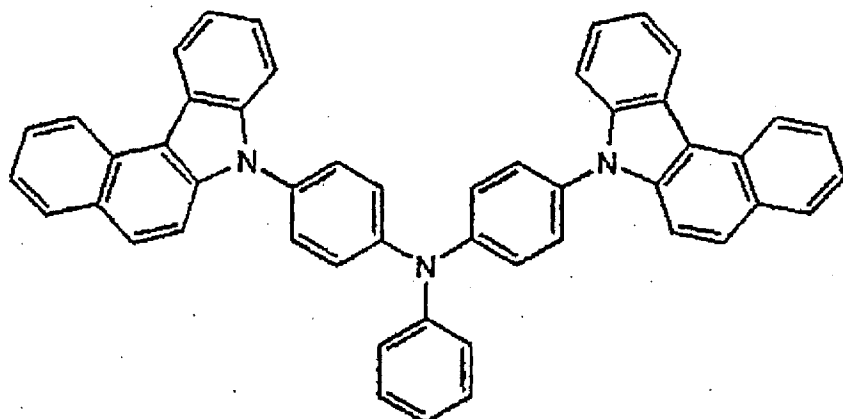
(18)



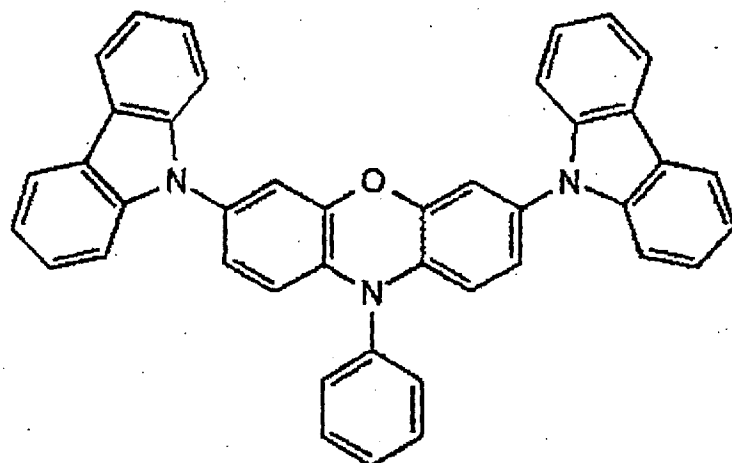
(19)



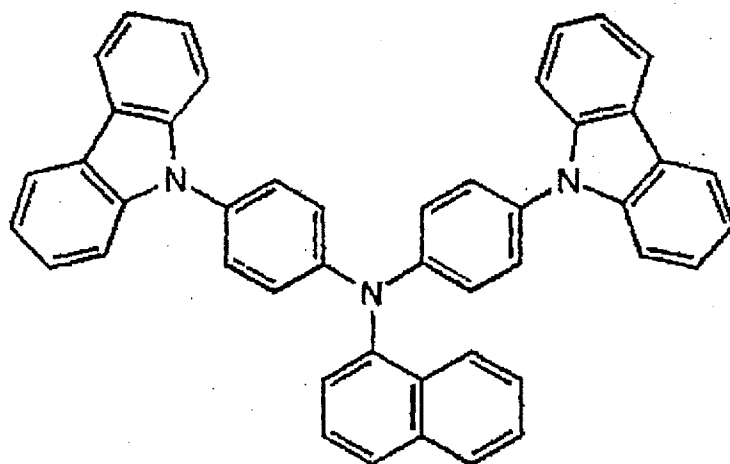
(20)



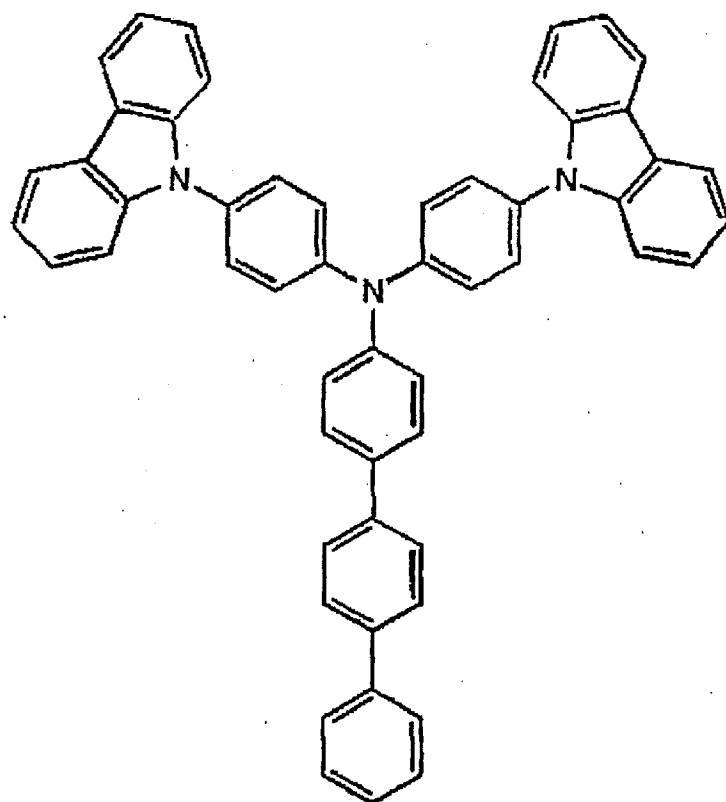
(21)



(22)

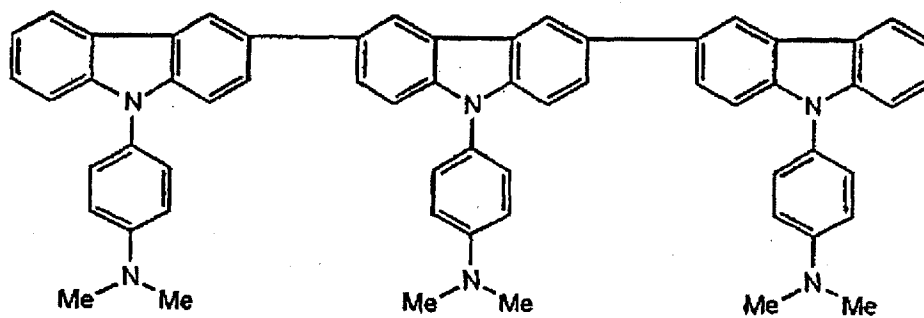


(23)

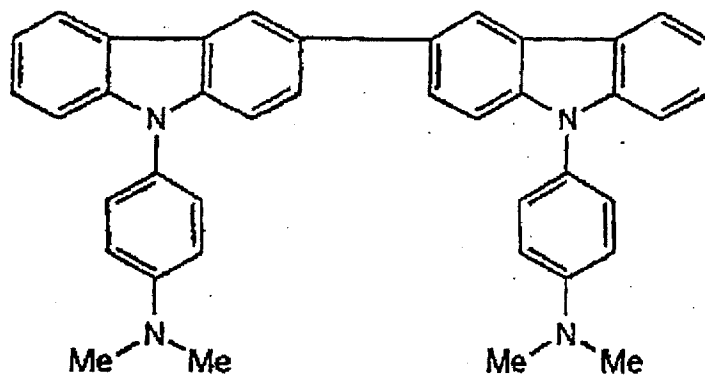


(24)

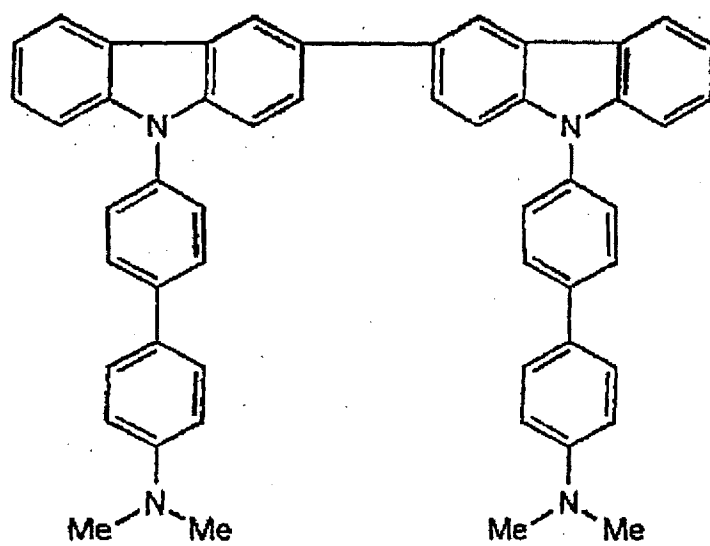
另外，一般式(2)所示的优选的卟啉衍生物的具体实例为式(25)~(29)所示的一组化合物。其中，式中有的地方甲基省略记作 Me。



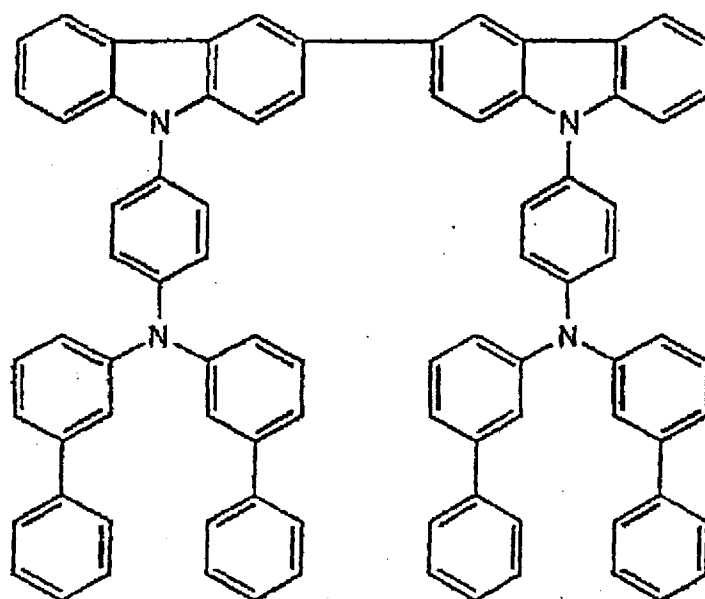
(25)



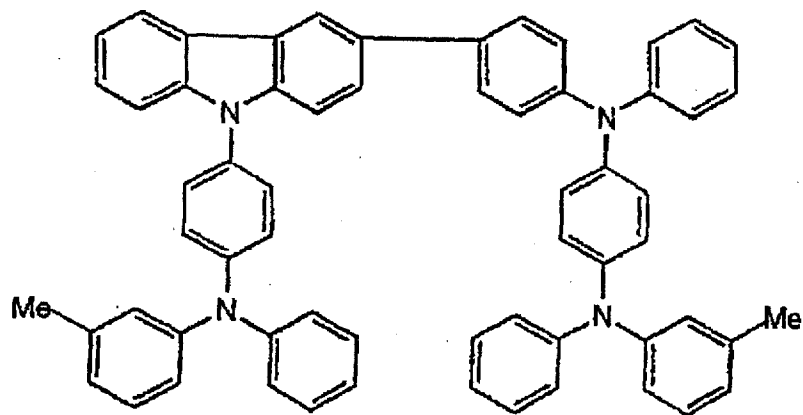
(26)



(27)

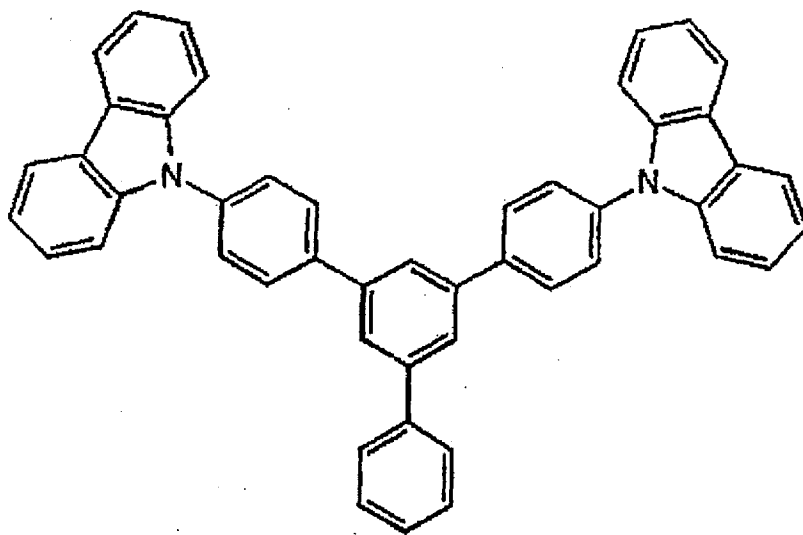


(28)



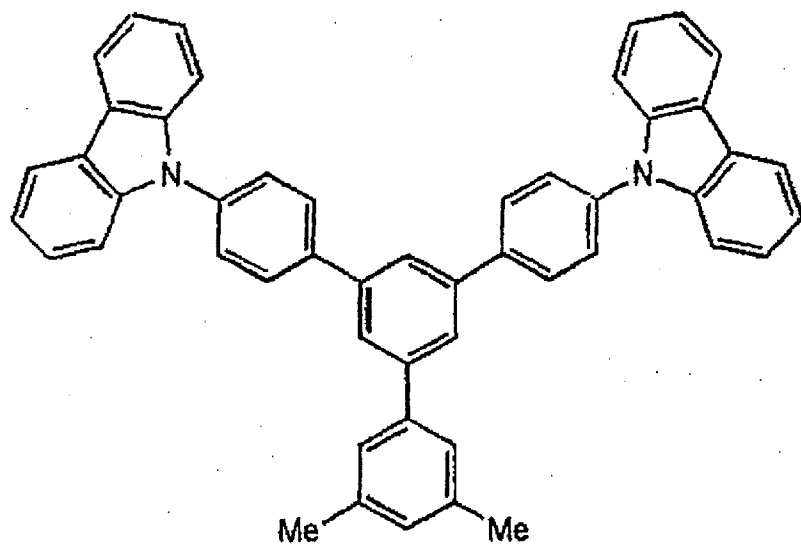
(29)

一般式 (3) 所示的优选的吡唑衍生物的具体实例为式 (30) ~ (41) 所示的一组化合物。

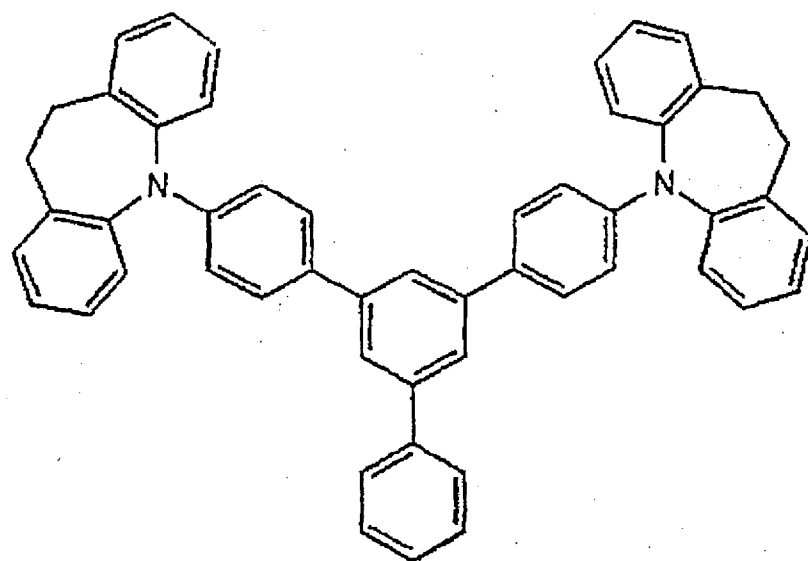


(30)

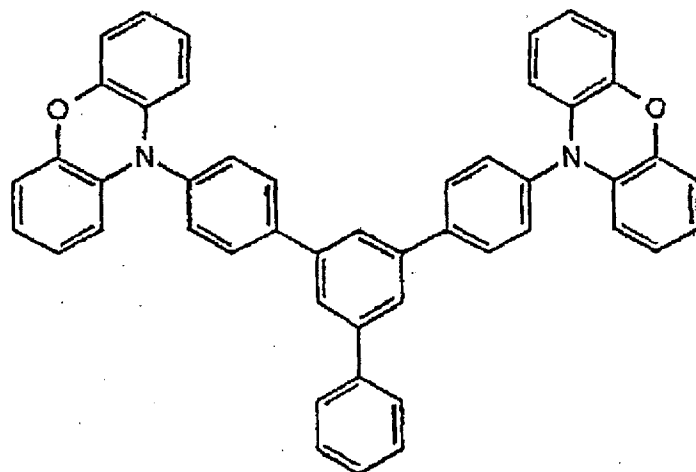




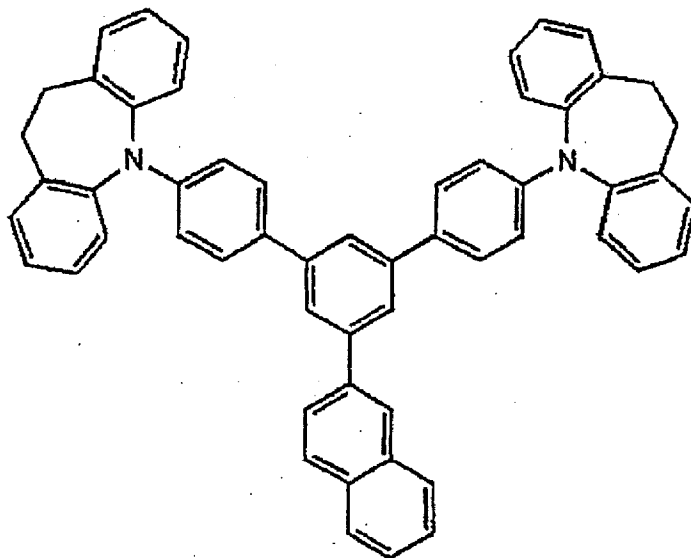
(33)



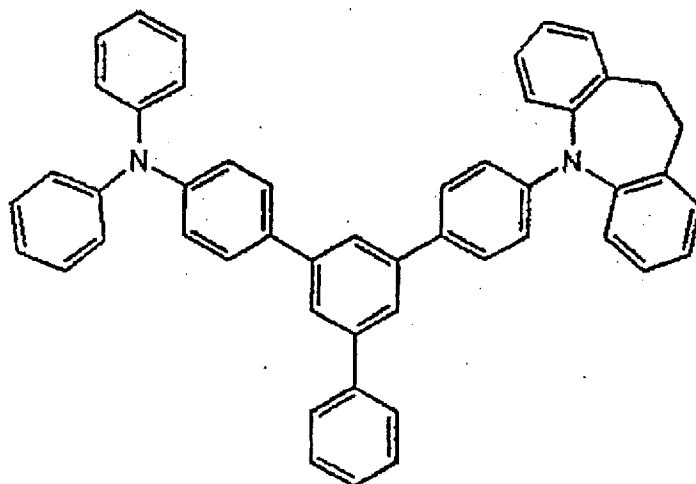
(34)



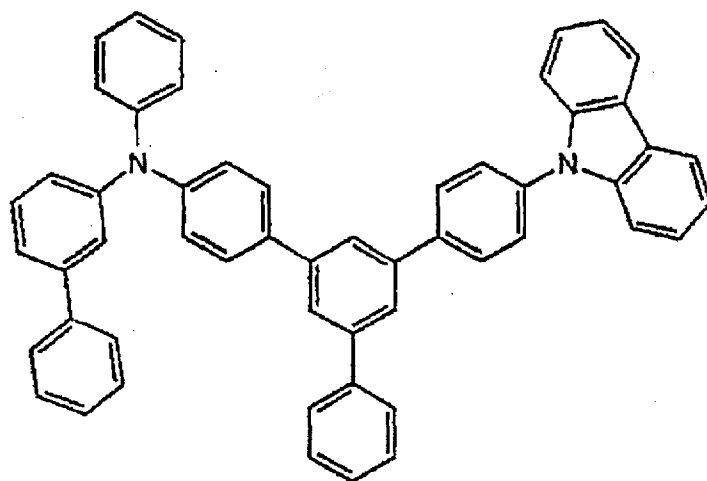
(35)



(36)

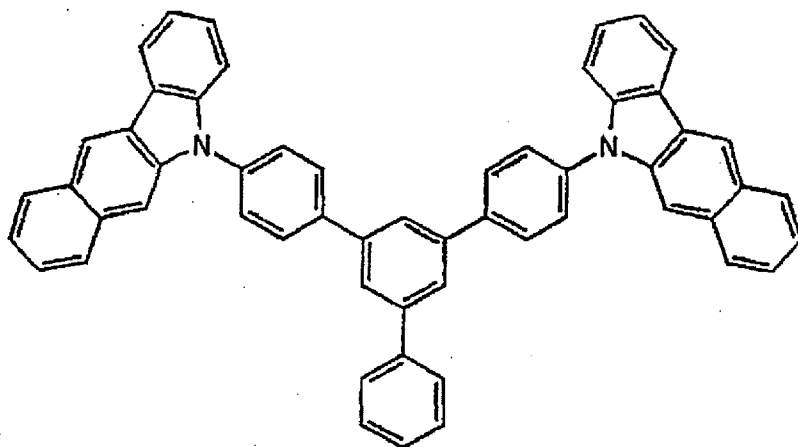


(37)

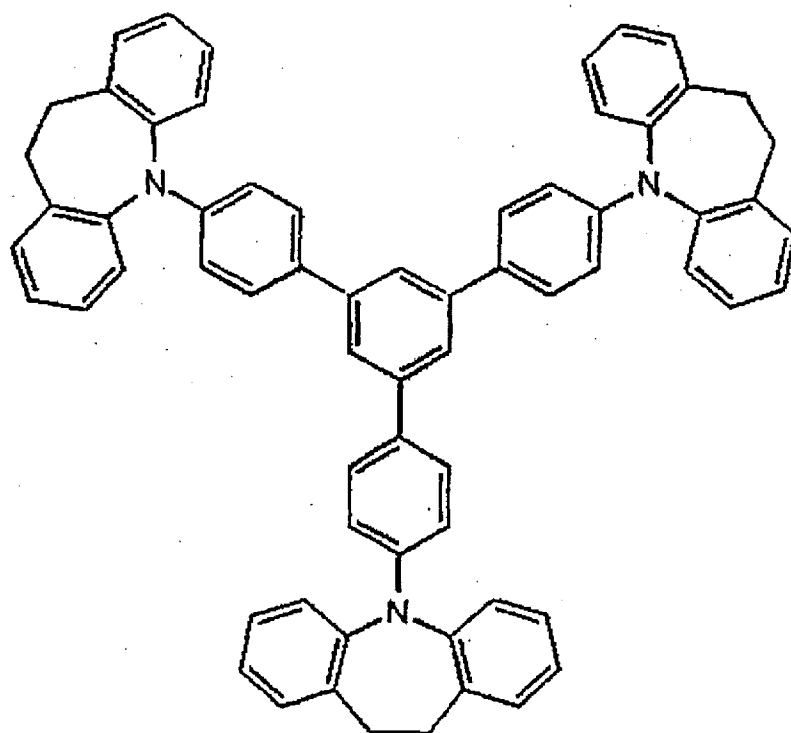


(38)

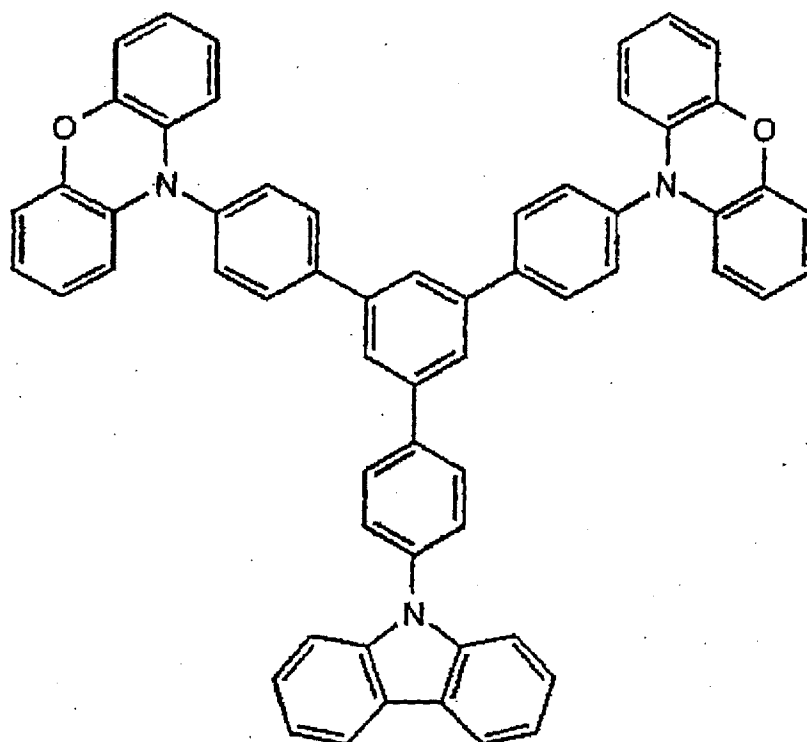
01.11.27



(39)

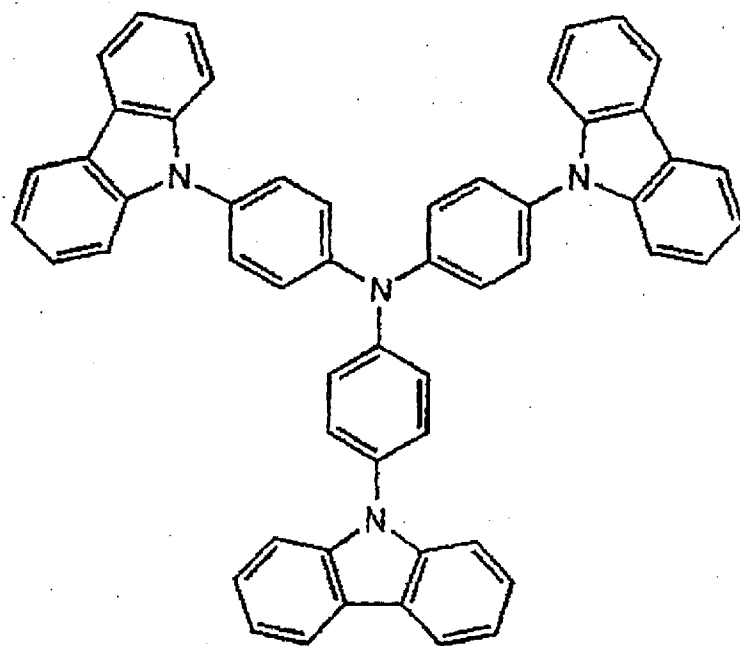


(40)

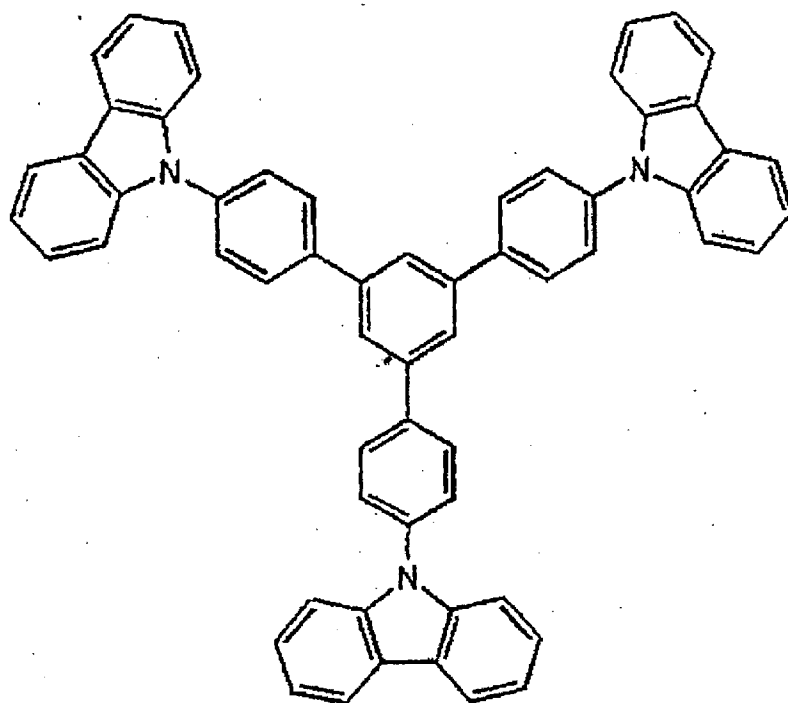


(41)

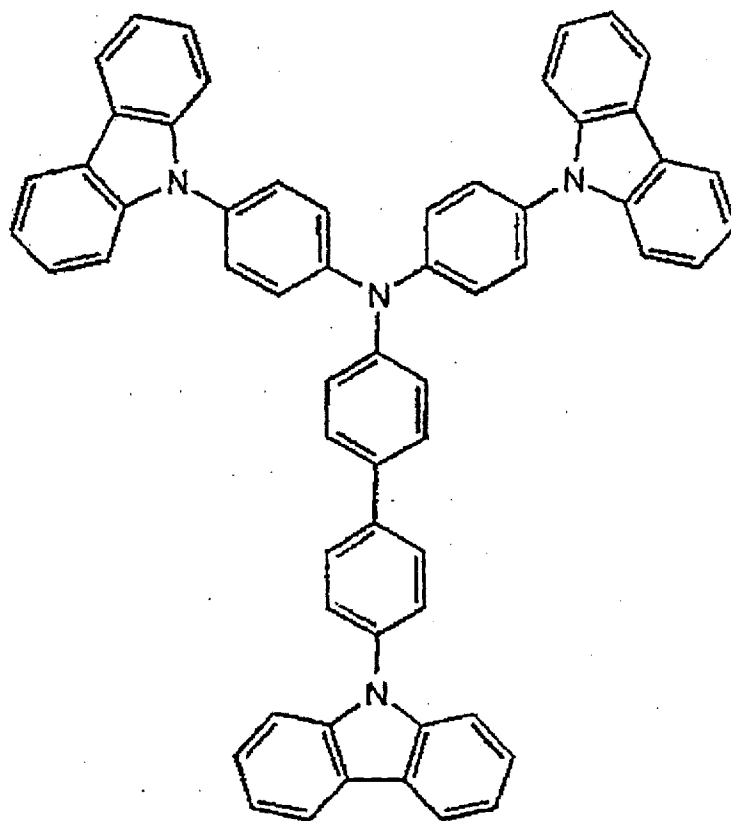
一般式(4)所示的优选的卟啉衍生物的具体例为式(42)~(49)所示的一组化合物。



(42)

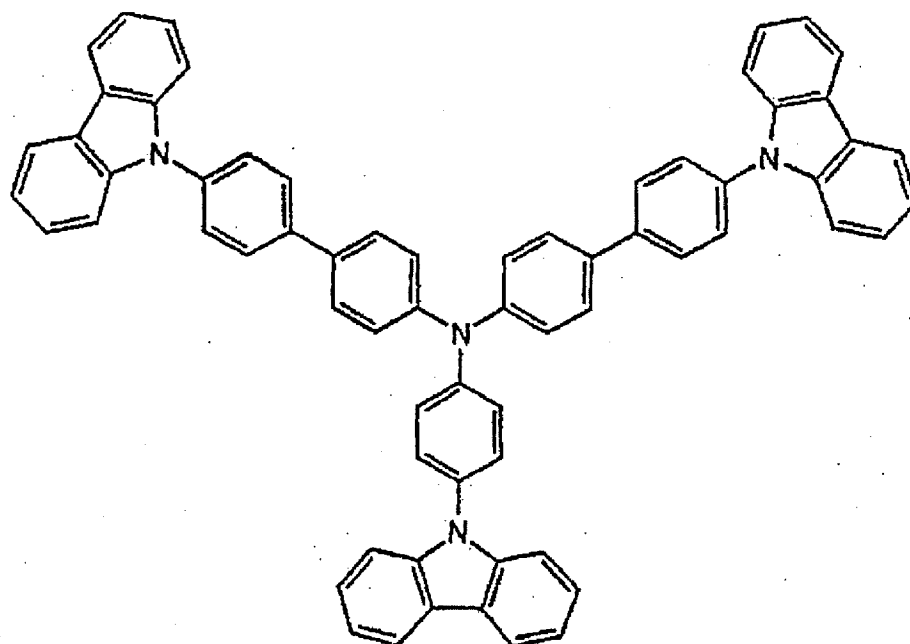


(43)

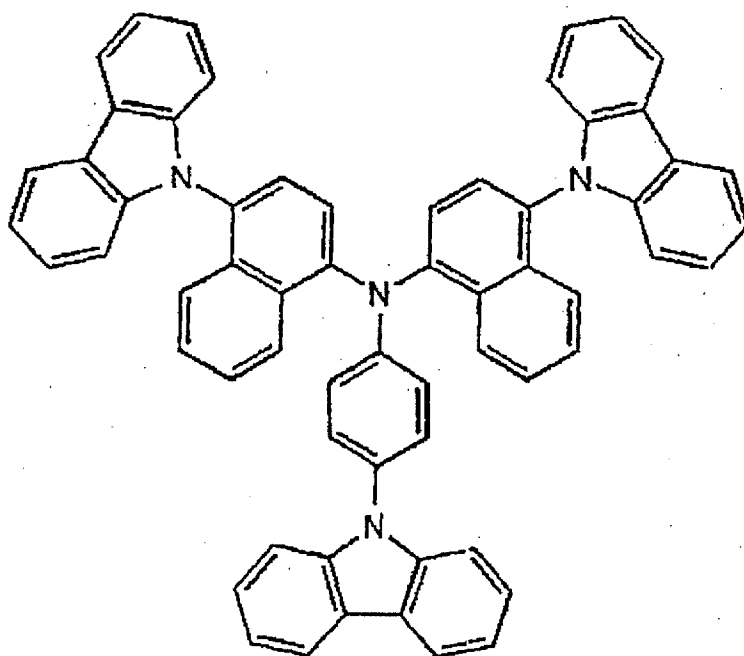


(44)

01.11.27

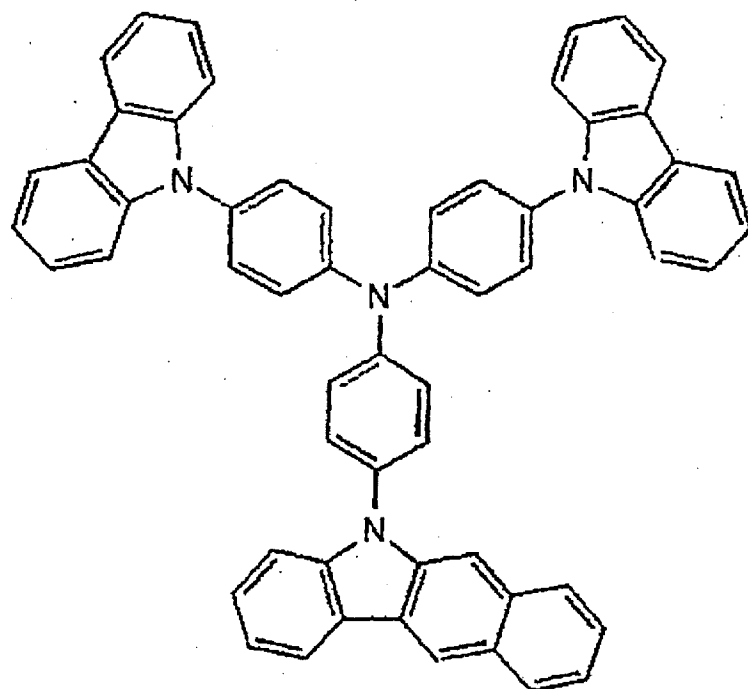


(45)

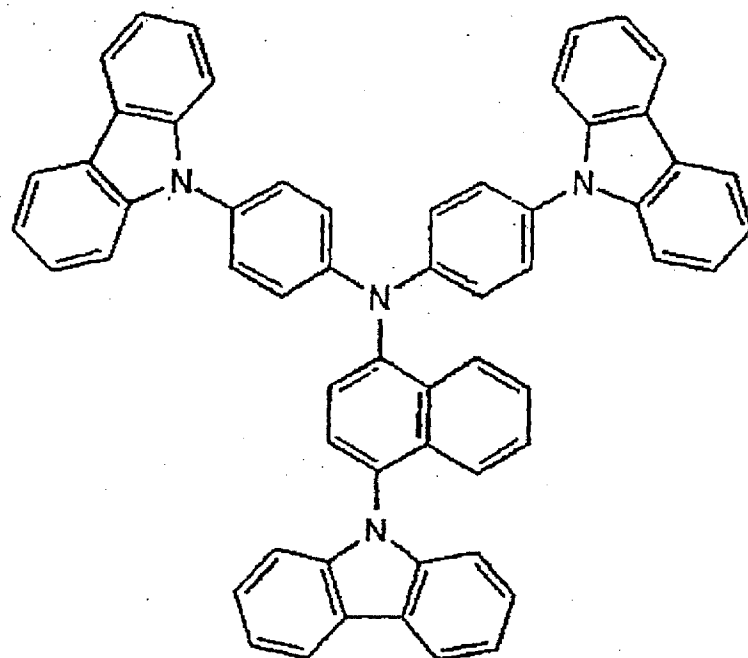


(46)

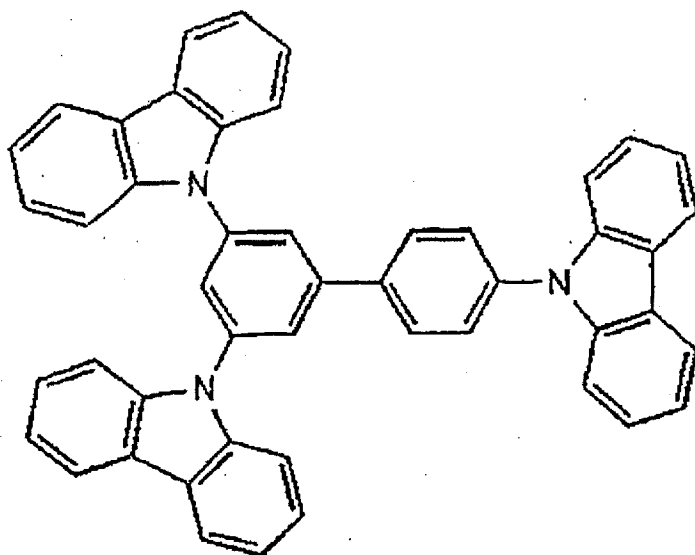
01.11.27



(47)

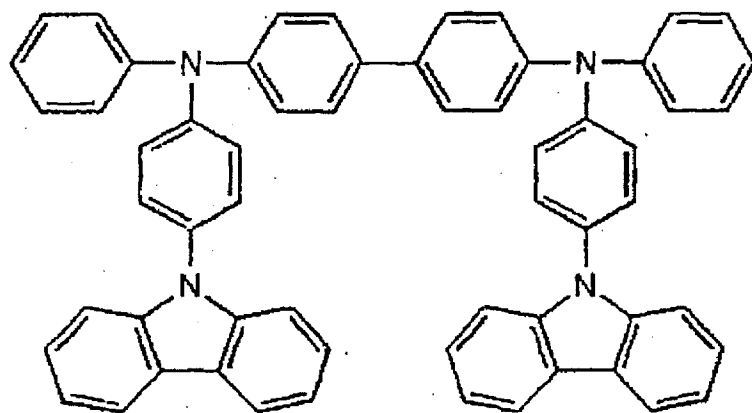


(48)

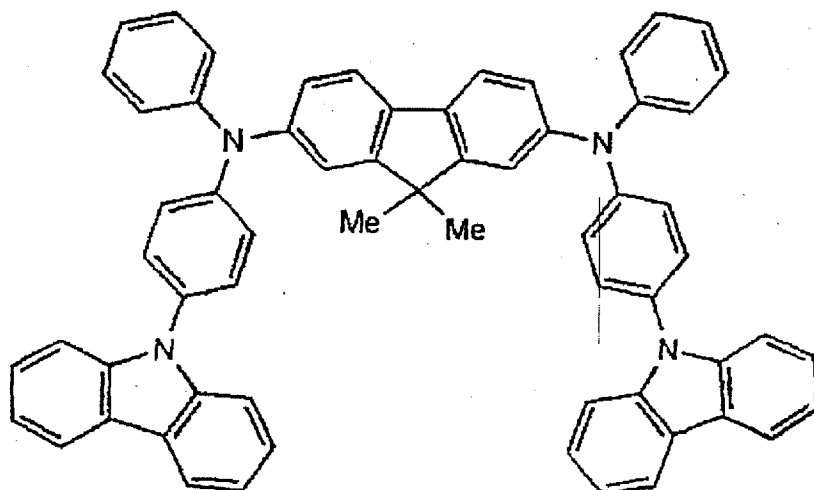


(49)

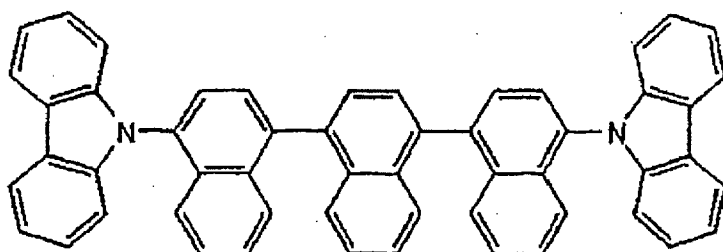
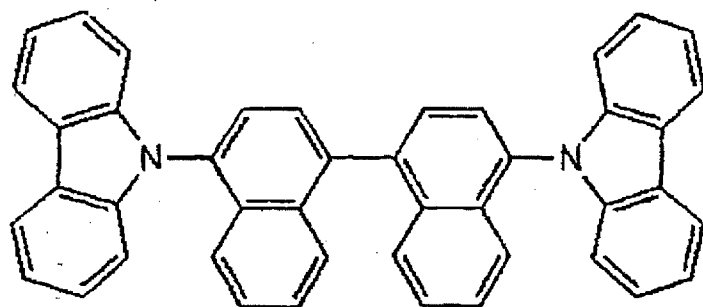
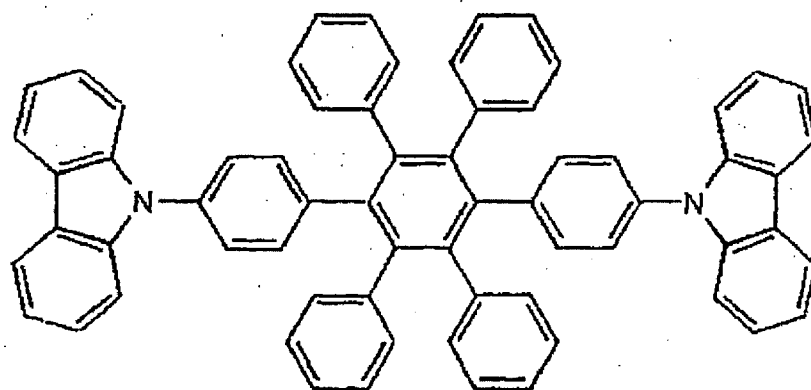
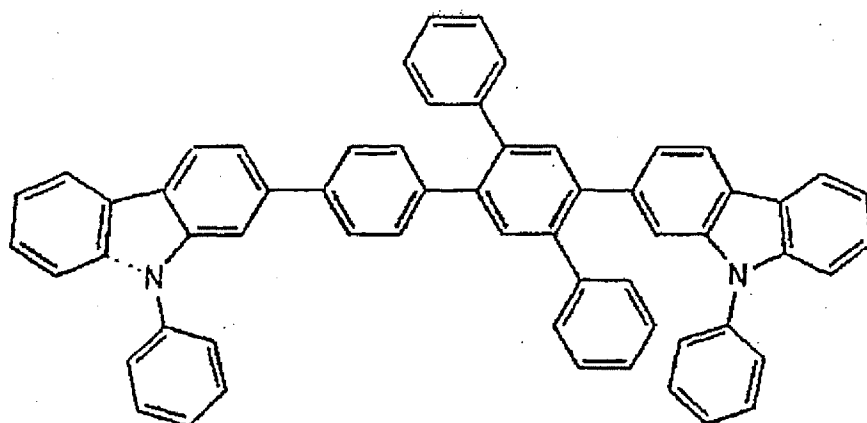
具有一般式(1)~(4)以外结构的吡唑衍生物的具体例为式(50)~(59)所示的一组化合物。

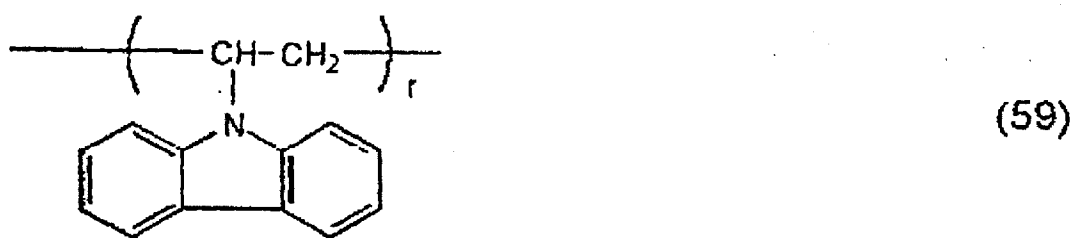
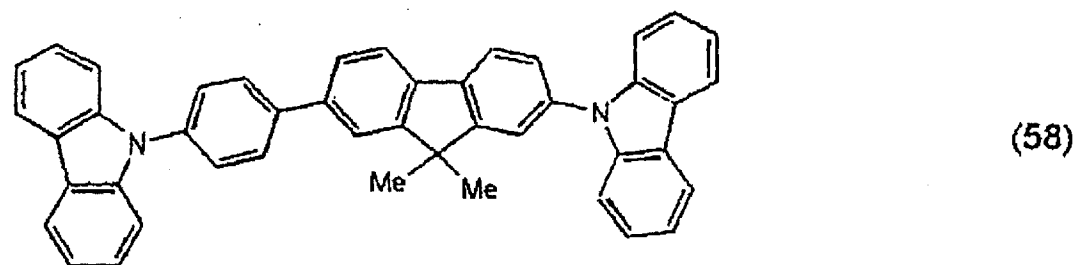
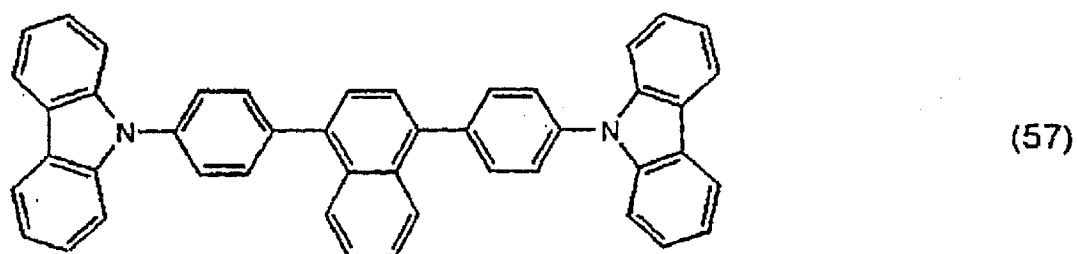
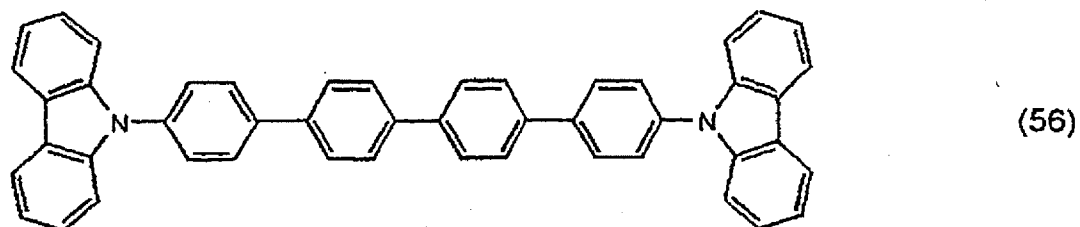


(50)



(51)





[式(59)中, 重复单元数 r 为从 3 到 20 的整数。]

2. 磷光性掺杂剂

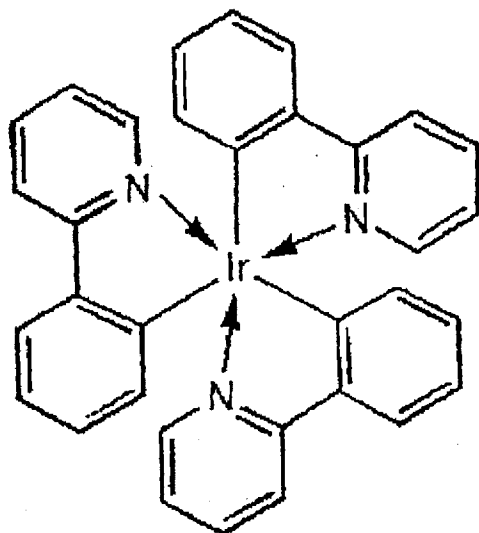
(1) 种类

① 金属络合物

磷光性掺杂剂优选是含有从 Ir、Ru、Pd、Pt、Os 和 Re 构成的一组物质中选取的至少一种金属的金属络合物。

其原因在于，如果磷光性掺杂剂为这些金属络合物，能够从作为基质材料的卟啉衍生物的重线激子有效地迁移能量。

作为磷光性掺杂剂，更具体的例子有三(2-苯基吡啶)铱、三(2-苯基吡啶)钌、三(2-苯基吡啶)铑、二(2-苯基吡啶)铂、三(2-苯基吡啶)铈、三(2-苯基吡啶)镱、卟啉八乙基铂、卟啉八苯基铂、卟啉八乙基钯、卟啉八苯基钯等的金属络合物，为了更有效地进行能量迁移，产生荧光发光，更优选含有 Ir 的金属络合物，例如下式(60)所示的三(2-苯基吡啶)铱。



(60)

② 金属络合物的配位体

优选地，磷光性掺杂剂金属络合物的配位体中至少有一个具有由苯基吡啶骨架、联二吡啶骨架和菲绕啉骨架构成的组中选取的至少一种骨架。

其原因在于，由于分子内具有上述吸电子的骨架，能够更有效地从卟啉衍生物的重线激子迁移能量。

特别地，这些骨架中，作为磷光性掺杂剂，更优选象三(2-苯基吡啶)铱那样，具有苯基吡啶骨架。

(2) 添加量

以卞唑衍生物(基质材料)的配合量为 100 重量份计, 磷光性掺杂剂的配合量优选在 0.1~30 重量份的范围内。

其原因在于, 磷光性掺杂剂的配合量如果不足 0.1 重量份, 无添加效果, 有的时候不能有效地从卞唑衍生物的三重线激子迁移能量。另一方面, 如果磷光性掺杂剂的配合量超过 30 重量份, 则难于将磷光性掺杂剂配合均匀, 影响发光辉度。

因此, 更优选地, 磷光性掺杂剂的配合量在 0.5~20 重量份范围内, 进一步优选地, 其值在 1~15 重量份的范围内。

3. 在有机发光媒体中的其他有机层

(1) 空穴注入层

在有机发光媒体中, 优选设有厚度为 5nm~5 μ m 的空穴注入层。通过设计有上述空穴注入层, 进入有机发光层的空穴注入得以改善, 从而得到高的发光辉度, 或者能够进行低电压驱动。

在有机发光媒体的空穴注入层中, 优选使用以下化合物, 该化合物在施加 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ V/cm 范围的电压时, 测定的空穴迁移率为 1×10^{-6} cm²/V·秒以上, 电离能为 5.5eV 以下。

作为上述空穴注入层的构成材料, 具体的例子有卞啉化合物、芳香族叔胺化合物、苯乙烯胺化合物、芳香族 dimethylidyne 化合物、稠合芳香族环化合物例如 4, 4'-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(简称为 NPD)、4, 4', 4''-三[N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基]三苯胺(简称为 MTDATA)等有机化合物。

作为空穴注入层的构成材料, 优选使用 p 型-Si 和 p 型-SiC 等无机化合物。

优选地, 在上述空穴注入层和阳极层之间, 或在上述空穴注入层和有机发光层之间设有电导率 1×10^{-10} S/cm 以上的有机半导体层。通过设有这种有机半导体层, 使得向有机发光层的空穴注入变得更加良好。

(2) 电子注入层

优选在有机发光媒体中设有厚度为 $5\text{nm} \sim 5\mu\text{m}$ 的电子注入层。通过设有电子注入层，使得向有机发光层的电子注入变得良好，能够获得高的发光辉度，或使低电压驱动成为可能。

该电子注入层优选使用在施加 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6 \text{V/cm}$ 范围的电压时测定的电子迁移率为 $1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$ 以上、电离能超过 5.5eV 的化合物。

作为该电子注入层的构成材料，具体实例有 8-羟基喹啉的金属络合物 (Al 的螯合物: Alq)，或者其衍生物，或者噻二唑衍生物等。

与下述的空穴阻挡层一样，通过使电子注入层含有碱金属，从而不仅能够显著地实现低电压化，而且能够实现长寿命。

(3) 空穴阻挡层

优选地，在有机发光层和阴极之间形成厚度为 $5\text{nm} \sim 5\mu\text{m}$ 的空穴阻挡层。通过设有该空穴阻挡层，向有机发光层的空穴封闭性提高，获得了高的发光辉度，或者使得低电压驱动成为可能。

作为该空穴阻挡层的构成材料，具体的例子有 2, 9-二甲基-4, 7-二苯基-1, 10-菲绕啉、2, 9-二乙基-4, 7-二苯基-1, 10-菲绕啉等，优选还含有碱金属例如 Li 或 Cs。

这样，通过将碱金属与空穴阻挡层的构成材料在空穴阻挡层中组合，在有机 EL 元件驱动时，能够明显实现低电压，同时也能实现长寿命。

在含有碱金属的时候，以空穴阻挡层总量为 100 重量%计，碱金属的含有量优选在 0.01 ~ 30 重量%的范围内。

其原因在于，碱金属的含有量如果不足 0.01 重量%，有时候无添加效果，相反，如果含有量超过 30 重量%，则有时候碱金属分散不均一，影响发光辉度。

因此，碱金属的含量更优选在 0.05 ~ 20 重量%的范围内，最优选在 0.1 ~ 15 重量%的范围内。

4. 电极

(1) 阳极层

与有机 EL 显示装置的构成相对应, 阳极层相当于下电极或对电极, 该阳极层优选使用功函数大 (例如, 4.0eV 以上) 的金属、合金、导电性化合物或这些物质的混合物。具体地, 优选单独使用氧化铟锡 (ITO)、氧化铟锌 (IZO)、碘化铜 (CuI)、氧化锡 (SnO_2)、氧化锌 (ZnO)、金、铂、钯等电极材料, 或将这些电极材料 2 种以上组合使用。

由于使用这些电极材料, 能够使用在干燥状态下能够成膜的方法如真空蒸镀法、溅射法、离子镀法、电子束蒸镀法、CVD (化学气相沉积) 法、MOCVD (金属氧化物化学气相沉积) 法、等离子 CVD 法等, 形成具有均一厚度的阳极层。

在从阳极层取出 EL 发光时, 有必要使该阳极层为透明电极。在这种情况下, 优选使用 ITO、IZO、CuI、 SnO_2 、 ZnO 等导电透明材料, 使 EL 发光的透过率在 70% 以上。

此外, 对于阳极层的膜厚无特别的限制, 其值优选在 10 ~ 1000nm 范围内, 更优选在 10 ~ 200 nm 的范围内。

其原因在于, 通过使阳极层的膜厚在该范围内, 一方面能够使膜厚均一分布, 能够获得 70% 以上的 EL 发光透过率, 另一方面, 能够使阳极层的表面电阻值在 $1000\Omega/\square$ 以下, 更优选在 $100\Omega/\square$ 以下。

优选通过依次设有阳极层 (下电极)、有机发光媒体和阴极层 (对电极), 使该下电极和对电极成 XY 矩阵状构成, 使发光面上任意像素发光。即, 通过使阳极层等按上述方式构成, 在有机 EL 元件中能够很容易地显示各种信息。

(2) 阴极层

与有机 EL 元件的构成相对应, 有机 EL 元件的阴极层相当于下电极或对电极, 优选使用功函数小 (例如, 不足 4.0eV) 的金属、合金、导电性化合物或这些物质的混合物或含有物。

具体地, 优选单独使用钠、钠-钾合金、铯、镁、锂、镁-银合金、铝、氧化铝、铝-锂合金、铟、稀土金属、这些金属与有机发光媒体材料的混

合物以及这些金属与电子注入层材料的混合物等构成的电极材料，或将这些电极材料 2 种以上组合使用。

对于阴极层的膜厚度，与阳极层一样，也无特别的限制，具体来讲，其值优选在 10~1000nm 范围内，更优选在 10~200nm 的范围内。

在从阴极层取出 EL 发光时，有必要使该阴极层为透明电极。在这种情况下，优选 EL 发光的透过率在 70% 以上。

对于阴极层，与阳极层一样，优选使用在干燥状态下能够成膜的方法，如真空蒸镀法、溅射法等形成。

5. 支持基板

优选有机 EL 元件中支持基板的机械强度优异，水分、氧气的透过性小，具体实例可以有玻璃板、金属板、陶瓷板或者塑料板（聚碳酸酯树脂、丙烯酸树脂、氯乙烯树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚酰亚胺树脂、聚酯树脂、环氧树脂、酚树脂、硅树脂、氟树脂等）等。

由这些材料构成的支持基板，为了避免水分浸入有机 EL 元件内部，优选进一步形成无机膜或涂覆氟树脂，实施防湿处理、疏水性处理。

另外，为了避免水分浸入有机发光媒体，优选支持基板的含水率和气体透过系数小。具体来讲，优选支持基板的含水率值在 0.0001 重量% 以下，气体透过系数值在 $1 \times 10^{-13} \text{cc} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下。

实施例

[实施例 1]

（有机 EL 元件的制备）

① 清洗

将带有 25mm×75mm×1.1mm 厚的 ITO 透明电极的玻璃基板（Geomatic 公司制造）在异丙醇中超声波清洗 5 分钟后，用 UV 臭氧清洗 30 分钟。

② 空穴注入层的形成

将洗净后的带有 ITO 透明电极的玻璃基板装于真空蒸镀装置内的基板

支架上, 在真空度为 $665 \times 10^{-7} \text{Pa}$ 、蒸镀速度为 $0.1 \sim 0.3 \text{nm/sec}$ 的条件下, 在 ITO 透明电极上蒸镀 N, N-二 (N, N-二苯基-4-氨基苯基) -N, N-二苯基-4, 4'-二氨基-1, 1'-联苯 (以下简称为 TPD232), 从而形成膜厚为 60nm 的第 1 空穴注入层 (也具有空穴输送层的机能)。

在真空度为 $665 \times 10^{-7} \text{Pa}$ 、蒸镀速度为 $0.1 \sim 0.3 \text{nm/sec}$ 的条件下, 在该 TPD232 膜上蒸镀 4, 4'-二 [N- (1-萘基) -N-苯基氨基] 联苯 (以下简称为 NPD), 从而形成膜厚为 20nm 的第 2 空穴注入层 (也具有空穴输送层的机能)。

③ 有机发光层的形成

随后, 使用同样的真空蒸镀装置, 在真空度为 $665 \times 10^{-7} \text{Pa}$ 、蒸镀速度为 $0.1 \sim 0.3 \text{nm/sec}$ 的条件下, 在上述工序中形成的 NPD 膜上蒸镀式 (9) 所示的吡唑系化合物 ($T_g 110^\circ \text{C}$ 以上), 从而形成膜厚为 30nm 的有机发光层。

在对式 (9) 所示的吡唑系化合物进行蒸镀的同时, 二元蒸镀 (同时蒸镀) 作为磷光性掺杂剂的三 (2-苯基吡啶) 铱。以有机发光层的总量为 100 重量%计时, 调节磷光性掺杂剂的蒸镀速度, 使磷光性掺杂剂的配合量为 7 重量%。

④ 空穴阻挡层的形成

随后, 使用同样的真空蒸镀装置, 在真空度为 $665 \times 10^{-7} \text{Pa}$ 、蒸镀速度为 $0.1 \sim 0.3 \text{nm/sec}$ 的条件下, 在上述工序中形成的有机发光层上蒸镀 2, 9-二甲基-4, 7-二苯基-1, 10-菲绕啉 (以下简称为 BCP), 从而形成膜厚为 10nm 的空穴阻挡层。

⑤ 电子注入层的形成

随后, 使用同样的真空蒸镀装置, 在真空度为 $665 \times 10^{-7} \text{Pa}$ 、蒸镀速度为 $0.1 \sim 0.3 \text{nm/sec}$ 的条件下, 在上述工序中形成的空穴阻挡层上形成三 (8-羟基喹啉) 铝膜 (以下简称为 Alq 膜), 从而形成电子注入层。

此时, 对摩尔比为 1: 1 的 Li (Li 源: Saesu getter 公司制造) 和 Alq 进行二元蒸镀 (同时蒸镀), 从而形成作为电子注入层的膜厚为 20nm 的 Alq/Li 膜。

⑥ 阴极的形成

随后, 使用同样的真空蒸镀装置, 在真空度为 $665 \times 10^{-7} \text{Pa}$ 、蒸镀速度为 $0.5 \sim 1.0 \text{nm/sec}$ 的条件下, 在上述工序中形成的电子注入层上对金属 Al 进行蒸镀, 从而形成膜厚为 150nm 的阴极。

⑦ 密封工艺

将得到的有机 EL 元件装入导入干燥氮气的干燥箱内, 随后用青色的玻璃覆盖其发光面, 同时对周边部分用阳离子固化型粘合剂 TB3102 (Three Bond 公司制造) 进行处理, 从而密封。

这样做下来, 就得到了实施例 1 的有机 EL 元件。

(有机 EL 元件的评价)

在制备的有机 EL 元件的阳极和阴极间施加 6V 的直流电压, 确认获得绿色发光, 其发光辉度为 1200cd/m^2 , 发光效率为 40cd/A 。

此外实施初期辉度为 500cd/m^2 的低电流驱动, 进行寿命试验。结果, 初期辉度达到一半时的驱动时间即半衰期为 500 小时, 该时间具有实用价值。

此外, 作为耐热试验, 在 85°C 的环境条件下进行通电试验时, 在通电 200 小时后, 获得的绿色发光具有足够的发光辉度。

所得到的结果列于表 1。

[实施例 2]

在实施例 1 的空穴阻挡层中蒸镀 BCP 时, 对摩尔比为 $1:1$ 的碱金属 Li 和 BCP 进行同时蒸镀, 此外用与实施例 1 相同的方法制备有机 EL 元件, 进行评价。

其结果是, 即使施加 5V 的直流电压, 获得的绿色发光的发光辉度为 1300cd/m^2 , 发光效率为 37cd/A 。

此外实施初期辉度为 500cd/m^2 的低电流驱动, 进行寿命试验时, 半衰期为 700 小时。

此外, 作为耐热试验, 在 85°C 的环境条件下进行通电试验时, 在通电 200 小时后, 获得的绿色发光具有足够的发光辉度。

[实施例 3]

在实施例 1 的空穴阻挡层中蒸镀 BCP 时, 对摩尔比为 1: 1 的碱金属 Cs 和 BCP 进行同时蒸镀, 此外用与实施例 1 相同的方法制备有机 EL 元件, 进行评价。

其结果是以下事实得以确认, 即使施加 4.5V 的直流电压, 获得的绿色发光的发光辉度为 $1200\text{cd}/\text{m}^2$, 发光效率为 $40\text{cd}/\text{A}$ 。

此外实施初期辉度为 $500\text{cd}/\text{m}^2$ 的低电流驱动, 进行寿命试验时, 半衰期为 800 小时。

此外, 作为耐热试验, 在 85°C 的环境条件下进行通电试验时, 确认, 在通电 200 小时后, 获得的绿色发光具有足够的发光辉度。

[比较例 1]

将上述式 (6) 所示的吡唑化合物 (T_g 不足 110°C) 代替式 (9) 所示的吡唑化合物用于有机发光层, 此外用与实施例 1 相同的方法制备有机 EL 元件, 进行评价。

其结果是以下事实得以确认, 施加 6V 的直流电压, 获得的绿色发光的发光辉度为 $1100\text{cd}/\text{m}^2$, 发光效率为 $38\text{cd}/\text{A}$ 。

但是, 实施初期辉度为 $500\text{cd}/\text{m}^2$ 的低电流驱动, 进行寿命试验时, 半衰期短, 为 150 小时, 不是实用上允许的时间。

此外, 在 85°C 的条件下进行高温通电时, 确认, 在通电 100 小时后发生短路, 无法再启动。

因此可以判断出, 比较例 1 的有机 EL 元件耐热性能方面有所欠缺, 因此不能作为车用有机 EL 元件使用。

[表 1]

	有机发 光层 Tg(℃)	空穴阻 挡层	电压 (v)	发光辉 度 (nit)	发光效 率 (cd/A)	发光 色	半衰期 寿 命 (Hrs)	85℃通 电试验 (Hrs)
实施例 1	式(9) >110	仅有 BCP	6	1200	40	绿色	500	>200
实施例 2	式(9) >110	BCP/Li =1/1	5	1300	37	绿色	700	>200
实施例 3	式(9) >110	BCP/Cs =1/1	4.5	1200	40	绿色	800	>200
比较例 1	式(6) <110	仅有 BCP	6	1100	38	绿色	150	<200

[实施例 4~9]

作为卟啉系化合物, 使用式(10)、式(19)、式(26)、式(30)、式(43)和式(55)所示的化合物代替实施例1的式(9)所示的化合物, 此外用与实施例1相同的方法制成有机EL元件, 进行评价。得到的结果列于表2。

[表 2]

	有机发 光层 Tg(℃)	空穴阻 挡层	电压 (v)	发光辉 度 (nit)	发光效 率 (cd/A)	发光 色	半衰期 寿命 (Hrs)	85℃通 电试验 (Hrs)
实施例 4	式(10) >120	BCP	6	1050	35	绿色	450	>200
实施例 5	式(19) >110	BCP	6	600	18	绿色	350	>200
实施例 6	式(26) >110	BCP	6	450	10	绿色	300	>200
实施例 7	式(30) >110	BCP	6	890	28	绿色	400	>200
实施例 8	式(43) >140	BCP	6	920	30	绿色	550	>200
实施例 9	式(55) >110	BCP	6	350	10	绿色	400	>200

工业上的利用可能性

根据本发明的有机 EL 元件，通过在有机发光媒体中含有玻璃化转变温度在 110℃ 以上的卞唑衍生物和磷光性掺杂剂，即使在室温条件下，也能够利用卞唑衍生物的三重线激子状态，不仅具有实用的寿命时间，而且具有优异的耐热性。

说明书附图

图 1

